

Einfluss der Gefügeentwicklung auf die
Kratzempfindlichkeit von Glaskeramiken im System
 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Belma Hota

aus Sarajevo

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

22. März 2018

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spritzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Albrecht Wolter

Betreuer

Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Deubener, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Christian Roos, RWTH, Aachen

YOLO

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an Prof. Dr. Joachim Deubener für die Möglichkeit der Promotion und die intensiven Gespräche und anregenden Hilfestellungen.

Prof. Dr. Christian Roos danke ich sehr für die Übernahme des Koreferates und das Interesse an dieser Arbeit.

Ein weiterer Dank geht an die Schott AG in Mainz vor allem an Dr.-Ing. Oliver Hochrein und Inge Burger für die Betreuung. Weiterhin danke ich den beiden Arbeitsgruppen RDM und TSA-Z für die fachliche und mentale Unterstützung. Ebenfalls gilt mein Dank Ina Mitra, Irmgard Westenberger, Dr. M. Bockmeyer und Dr. M. Müller.

Ebenfalls danke ich der Arbeitsgruppe der TU Clausthal für die tolle Unterstützung bei den Messungen und für die regelmäßigen Besuche von Susanne in dem Messraum.

Mein weiterer Dank gilt dem Otto-Schott-Fonds für die finanzielle Unterstützung.

Mein Dank gilt weiterhin meinen Freunden:

Debbie, Ines, Alex, Nilou, Pia, Felix, Anna D., Sonja, Kerstin, Anja, Juli, Dani, Laura, Chrissi, Vero, Anna A., Sabrina, Nico D., Vera, Gordon, Michael, Selina, Moritz, Daniel, Robert, Nico J.

Meiner Familie danke ich natürlich am meisten! Mama, Tajko, Haris, Nena, Stanics, Pandurevic, Eskics, Sosics, Almas, Majka, Tim und Motzi.

Inhaltsverzeichnis

ABSTRACT.....	1
1. MOTIVATION.....	2
2. STAND DER TECHNIK.....	3
2.1. GLASKERAMIKEN.....	3
2.2. GLASKERAMIK-SYSTEME.....	4
2.2.1. MgO- Al_2O_3 - SiO_2 -SYSTEM.....	4
2.2.2. Li_2O - SiO_2 -SYSTEM.....	11
2.3. ASPEKTE DER FESTIGKEIT.....	13
2.4. AUSMUSCHELUNG VON KRATZERN.....	16
3. ARBEITSHYPOTHESE.....	20
4. EXPERIMENTELLES.....	21
4.1. SCHMELZEN IM SYSTEM MAS UND LSP.....	21
4.2. PROBENHERSTELLUNG.....	21
4.3. MECHANISCHE CHARAKTERISIERUNG.....	24
4.3.1. BESTIMMUNG DES RISSWIDERSTANDES - (CR).....	24
4.3.2. BESTIMMUNG DER AUSMUSCHELUNGSWAHRSCHEINLICHKEIT UNTER KONSTANTER BELASTUNG.....	26
4.3.3. ATMOSPÄRENEINSTELLUNG.....	29
4.3.4. BESTIMMUNG DER RISSZÄHIGKEIT (K_{Ic}).....	29
4.3.5. BESTIMMUNG DER HÄRTE.....	30
4.3.6. BESTIMMUNG DER ELASTISCHEN EIGENSCHAFTEN (ELASTIZITÄTSMODUL UND POISSONZAHL) ..	30
4.4. KALOMETRISCHE (DSC, DIL), CHEMISCHE (RFA), RÖNTGENOGRAPHISCHE (XRD) ANALYSE	31
4.4.1. DYNAMISCHE DIFFERENZKALORIMETRIE (DSC).....	31
4.4.2. RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE (RFA).....	31
4.4.3. DILATOMETRIE (DIL).....	31
4.4.4. DICHTEBESTIMMUNG.....	32
4.4.5. RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRD).....	32
4.4.6. VIER-KREIS-DIFFRAKTOMETRIE.....	33
4.4.7. RASTERELEKTRONENMIKROSKOP.....	35
4.4.8. RAUHEITSMESSUNG.....	36
5. ERGEBNISSE.....	37
5.1. GEFÜGEENTWICKLUNG.....	37
5.2. KRISTALLPHASENANTEIL UND –ART.....	45
5.3. RESTGLAS.....	55
5.4. RISSFORTPFLANZUNG.....	61
5.5. OBERFLÄCHENBESCHAFFENHEIT.....	65
5.6. UMGEBUNGSATMOSPHERE.....	70
6. DISKUSSION.....	79
7. SCHLUSSFOLGERUNG.....	93
8. ANHANG.....	94
LITERATUR.....	115
SYMBOLVERZEICHNIS.....	121
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	124

Abstract

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Kratzempfindlichkeit von Glaskeramiken. Kratzer auf Glaskeramikoberflächen können sowohl festigkeitsmindernd wirken, wenn mediane Risse direkt unterhalb der Kratzerspür in die Mitte des Materials führen, als auch zu einer optischen Beeinträchtigung beitragen, wenn laterale Risse parallel zur Oberfläche wachsen und die Kratzerflanken ausmuscheln. In dieser Arbeit wird der Fokus auf die optische Beeinträchtigung gelegt.

Im Vordergrund steht daher der Einfluss der wachsenden Kristallphasenanteile während der Keramisierung und der damit einhergehenden Änderung der Material-, mechanischen Eigenschaften sowie der Eigenspannung in der Glaskeramik. Es wird gezeigt, inwiefern der Verlauf lateraler Risse durch das Gefüge der Glaskeramik beeinflusst bzw. kontrolliert werden kann.

Untersucht wurden Glaskeramiken des Systems $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) in denen eine große Bandbreite von verschiedenen Kristallphasen wie Spinell, Sapphirin, Indialith, Mullit und Kristallphasenanteilen ausgeschieden werden können, die zu chemisch unterschiedlichen Restglasmatrices führen. Als Vergleichssystem wurde eine Glaskeramik herangezogen, die polymorph Lithiumdisilikat kristallisiert.

Kratzer wurden mittels eines Knoop-Diamanten erzeugt und bezüglich der Last variiert. Die Materialanalyse erfolgte durch röntgenographische und kalorimetrische sowie elektromikroskopische Methoden. Relevante mikromechanische Eigenschaften wurden durch Vickersindentation, Ultraschallmessungen und 4-Punkt-Biegeversuche bestimmt, während die Kratzempfindlichkeit mittels der lastabhängigen Ausmuschelungswahrscheinlichkeit und der Breite der Kratzer nach dem Abbrechen der Flanken parametrisiert wurde.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss der Keramisierungsbedingungen auf die Kratzempfindlichkeit komplex ist und von der Kristallart, dem -anteil und der damit einhergehenden Verspannung zwischen Kristall und Glasmatrix abhängt. Die Propagation lateraler Risse zur Oberfläche erfolgt stets in der Glasphase. Sie wird durch die Gefügeentwicklung beeinflusst, die vor der Risspitze und an den Rissflanken wirkt und zu Rissaufspaltung, -überbrückung und ablenkung führt. Zudem wird das unterkritische Risswachstum in Folge hohe Umgebungsfeuchte beschleunigt.

Vor diesem Hintergrund sind Gefüge vorteilhaft, die durch die Keramisierung so eingestellt werden, dass die Kristalle sich berühren, d.h. das Restglas die diskontinuierliche Phase des glaskeramischen Gefüges darstellt.

1. Motivation

Ob das Mitreißen von Sandkörnern über einem Glaskeramik-Kochfeld unterhalb des Kochtopfs, der Schlüssel direkt neben dem Handybildschirm in der Hosentasche oder das mutwillige Verkratzen von Scheiben in Bussen des öffentlichen Nahverkehrs, die Kratzempfindlichkeit des Glases oder der Glaskeramik beeinflusst den verbleibenden Zustand und somit die Gebrauchseigenschaften. Neben der visuellen Beeinträchtigung kann eine zu hohe Kratzempfindlichkeit die resultierende mechanische Festigkeit und somit die Langlebigkeit eines Glaskeramikproduktes negativ beeinflussen.

Während die Mechanismen, die zu einer Kratzempfindlichkeit der Glasoberfläche führen weitgehend verstanden sind, ist die Situation für Glaskeramiken komplexer und wenig untersucht. Die Keramisierung der Gläser ermöglicht das Einstellen unterschiedlicher Gefüge und funktioneller Eigenschaften. Einhergehend mit der Gefügeeolution wird das mikromechanische Verhalten, wie die Härte, Rissentstehung und Rissausbreitung beeinflusst. Im Besonderen ist der Mechanismus, der zum Widerstand gegen Verkratzen führt nicht bekannt.

Vor diesem Hintergrund soll die Kratzempfindlichkeit an einem MAS-Glaskeramik-Modellsystem untersucht werden. Dabei soll das Gefüge durch Temperbehandlung gezielt variiert werden, um Rückschlüsse auf die Kratzempfindlichkeit zu gewinnen.

2. Stand der Technik

2.1. Glaskeramiken

Glaskeramiken sind anorganische Werkstoffe, welche durch gesteuerte Kristallisation aus Gläsern gewonnen werden können. Ihre kombinierten Materialeigenschaften aus Gläsern und Keramiken eröffnen zusätzlich neue Eigenschaftskombinationen [Hoel06]. Die Eigenschaften der Glaskeramiken werden sowohl über die Zusammensetzung als auch über den Herstellungsprozess eingestellt. Hierbei kann die Herstellung der Glaskeramiken zum einen über die „Glasroute“ stattfinden, wenn Volumenkristallisation initiiert werden kann und zum anderen über die „Sinterroute“, wenn Oberflächenkristallisation begünstigt wird (Abbildung 2.1-1).

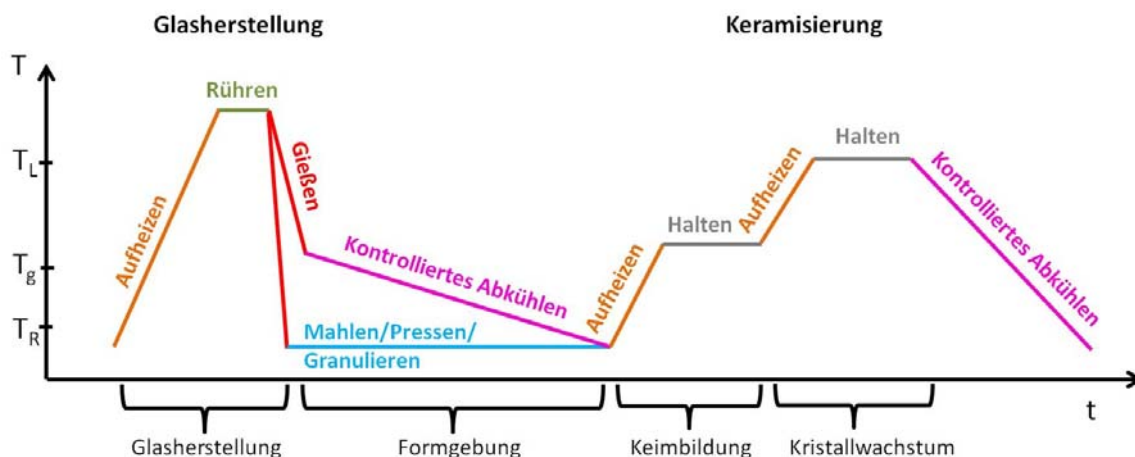


Abbildung 2.1-1: Überblick über den Herstellungsprozess einer Glaskeramik (T_g = Glasübergangstemperatur; T_L = Liquidustemperatur; T_R = Raumtemperatur).

In beiden Herstellungsmethoden findet eine zweistufige Temperaturbehandlung statt. Im ersten Schritt wird bei beiden Herstellungsmethoden aus einem Rohstoffgemenge bei der jeweiligen Liquidustemperatur (T_L) ein Grünglas erschmolzen. Bei der Glasroute wird zum Rohstoffgemenge ein Keimbildner hinzugegeben, um die Volumenkristallisation zu begünstigen. Die Formgebung des Glases im flüssigen Zustand findet durch Pressen, Floaten, Blasen und Ziehen statt, während das Kühlen des geformten Glasartikels über den Glastransformationsbereich so eingestellt werden muss, dass zwar Spannungen abgebaut werden jedoch vorzeitige Keim- und Kristallbildung vermieden wird. Die Glasübergangstemperatur (T_g) stellt die Temperatur dar, bei der die zähflüssige Schmelze in ein festes Glas übergeht. Bei der Sintermethode wird das Gemenge nach dem Aufschmelzen gefrittet, die Granalien aufgemahlen und keramisch verarbeitet, wobei die Formgebung durch typische Verfahren wie Schlickergießen oder Trockenpressen erfolgen kann. Im nächsten Schritt erfolgt die Überführung des Grünglases zur Glaskeramik über gesteuerte Keimbildung und Kristallwachstum, die in der Praxis Keramisierung genannt wird.

Die Keramisierung wird oft durch zwei thermische Stufen ausgeführt, wobei in der ersten Keimbildungsprozesse initiiert werden und in der zweiten Kristallwachstum stattfindet. Bei der Keramisierung von Glaspulvern erfolgt zusätzlich das Sintern des Grünkörpers. Hierbei darf eine zu

frühe Kristallisation der Partikel an der Oberfläche nicht zu einer Sinterblockade führen, um eine unerwünschte Porosität des glaskeramischen Produkts zu vermeiden.

Somit ergeben sich durch die Keramisierung viele Freiheitsgrade, die zur Einstellung des endgültigen Gefüges und der gewünschten Materialeigenschaften genutzt werden können. Über gesteuerte Kristallisation kann sowohl die Art kristalliner Phasen eingestellt werden, deren Volumenverhältnisse zueinander bzw. zur Restglasphase, als auch die Größe der Kristallite. Die Restglasphase ist hierbei die Glasmatrix, welche nach der Ausscheidung der Kristalle eine veränderte Zusammensetzung aufweisen kann. Durch diese Kombination aus Zusammensetzung und Prozessierung können glaskeramische Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden.

2.2. Glaskeramik-Systeme

In diesem Kapitel werden die zwei in dieser Arbeit untersuchten Glaskeramiksysteme $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) und $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ (LS) mit den jeweiligen binären und ternären Gleichgewichtsphasen vorgestellt. Dabei können die Kristallphasen der in der Praxis hergestellten Glaskeramiken von denen des Phasendiagramms abweichen.

2.2.1. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System

Auf der Suche nach Materialien für Hochtemperaturanwendungen wurde das $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System bereits im zwanzigsten Jahrhundert auf seine thermischen Eigenschaften [Aran59, Rank18] untersucht. Es besitzt die binären Phasen Fosterit, Mullit, Spinell und Enstatit sowie die ternären Mineralphasen Cordierit und Sapphirin. Die kristallinen Eckpunkte der Liquidusfläche des in Abbildung 2.2.1-1 gezeigten MAS-Systems (angelehnt an Osbo60, 1550 °C, 1,5 h, Al-Tiegel) sind Periklas (MgO , $T_S = 2800$ °C), Korund (Al_2O_3 , $T_S = 2050$ °C) und Cristobalit (SiO_2 , $T_S = 1723$ °C).

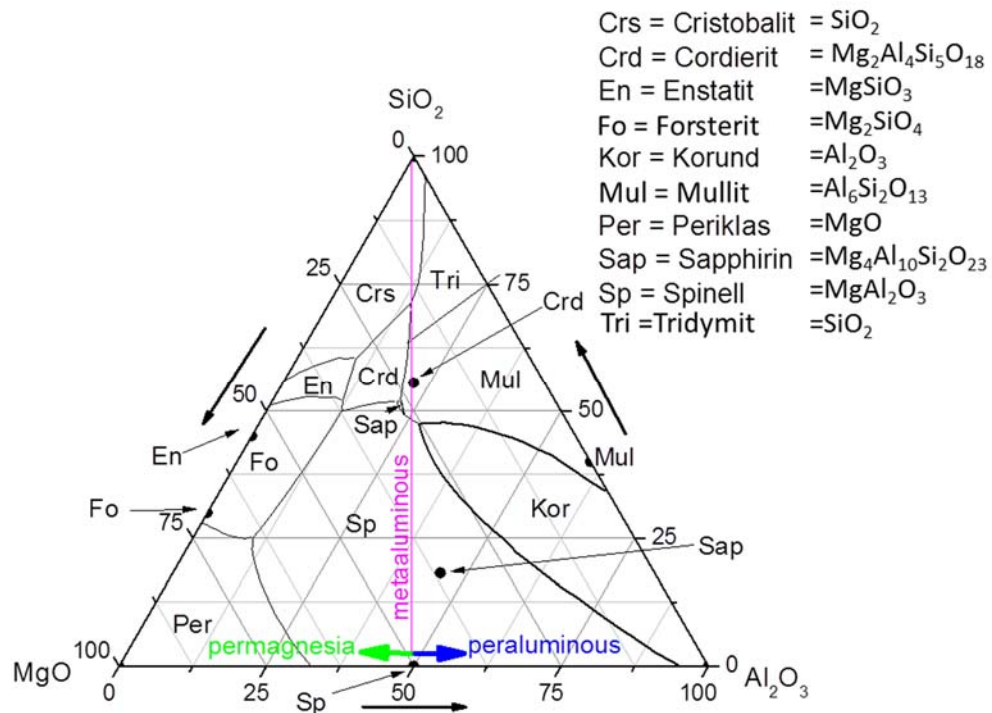


Abbildung 2.2.1-1: Phasendiagramm des $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems in Mol% [angelehnt an Osbo60 und Myse05].

Neben den in Abbildung 2.2.1-1 gezeigten Gleichgewichtsphasen wurden in dieser Arbeit ebenfalls metastabile Phasen oder Hochtemperaturphasen mittels XRD detektiert. Die in dieser Arbeit gefundenen Kristallphasen sind Cordierit (Hochtemperaturphase: Indialit), Cristobalit, Mg-HQMK, Sapphirin, Mullit (Hochtemperaturphase: Sillimanit), Spinell und Srilankit (ZrTiO_4 , Keimbildner durch Zugabe von ZrO_2 und TiO_2).

Generell neigt das $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System zur Oberflächenkristallisation [Barr78]. Zur Förderung der heterogenen Keimbildung im Volumen werden im $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System häufig ZrO_2 und TiO_2 verwendet [Doen82]. Bei der Keimbildung mit TiO_2 und ZrO_2 kommt es zu einer flüssig-flüssig Phasentrennung. Dabei entstehen aluminiumoxid- und titanoxidreiche Tropfen in der Größe von 10 nm, die die Herstellung eines feinkristallinen Gefüges begünstigen [Hung06] (Abbildung 2.2.1-2 rechts). In der titanreichen Tröpfchenphase scheidet wiederum Rutil aus, welches als Primärkeim für den Spinell fungiert. [Carl82, Doen82, Hoel84, Hoel91, Mill79, Voge65, Voge92, Zdan73, Zdan75]. Im MAS-System bildet sich bei einem TiO_2 -Gehalt ($>4 \text{ Ma}\%$) Magnesiumaluminotitanat aus [Shao04]. Zirkonoxid bildet durch spinodale Entmischung dendritische Keime aus [Darg11, Patz14] (Abbildung 2.2.1-2 links). Daraufhin bildet sich in der Umgebung um die Keime eine Zr-verarmte Zone aus. Diese begünstigt eine ideale Elementverteilung außerhalb der Keime, die die Kristallisation in Gang setzt [Darg10, Darg11, Ditt11, Rues12]. Bevorzugt wird als erste Funktionskristallphase Mg-Hochquarzmischkristall (Mg-HQMK) oder Spinell um die ZrO_2 -Keime gebildet [Darg11].

Bei einer Mischung von ZrO_2 und TiO_2 bildet sich entweder ausschließlich ZrTiO_4 oder eine Mischung von ZrTiO_4 und Rutil aus, je nach dem Verhältnis von ZrO_2 und TiO_2 zueinander [Patz14]. Insgesamt wird die Aktivität der Keimbildung durch das Zusammenspiel beider Keimbildnerarten bestimmt.

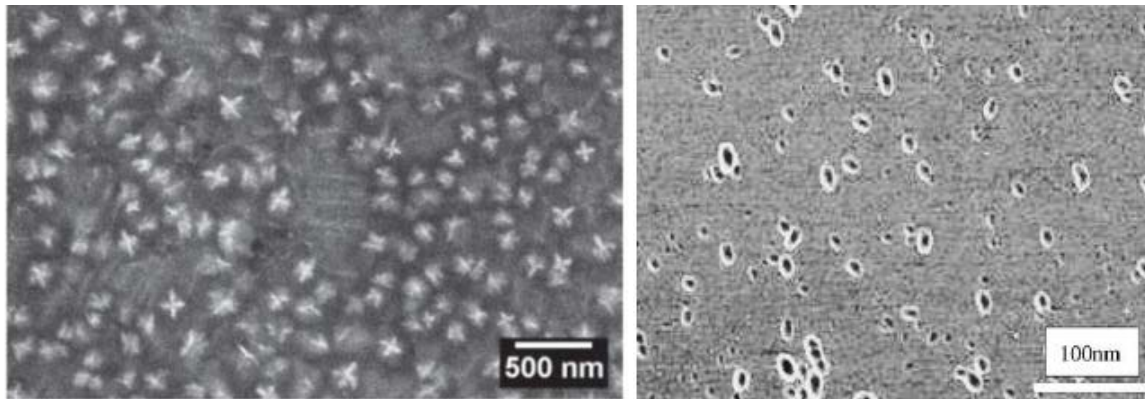


Abbildung 2.2.1-2: Links: ZrO_2 -Keime [Rues12], rechts TiO_2 -reiche Tröpfchen [Shao04] im MAS-System.

Basiseigenschaften der in dieser Arbeit auftretenden einzelnen Kristallphasen sind in Tabelle 2.2.1-1 aufgelistet.

Tabelle 2.2.1-1: Übersicht über die elastischen, thermischen und Materialeigenschaften der Kristallphasen im MAS-System.

	Kristallphase	Strukturformel	E-Modul [GPa]	ρ [g/cm ³]	α [ppm/K]*
Unäre Phasen	Cristobalit	SiO_2	81 – 97	2,25 ⁵	10,3
Mischoxide	Mg-HQMK	MgSiO_2	100	2,55 ⁴	0,5
Binäre Phasen	Mullit	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	100	3,16 ⁸	2,21 ¹²
	Spinell	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	131 – 191	3,55 ⁹	7,5
	Srilankit	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$	130	5,14 ¹⁰	8,25
Ternäre Phasen	Sapphirin	$4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	124 – 158	4,13 ⁷	4,5
	Cordierit	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	107 – 155	2,53 ³	0,83-2,66 ¹¹
	Indialith	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	155	2,5 ⁶	2

*Temperaturbereich von 30-300 °C

³Kara99, ⁴Koep86, ⁵Peac73, ⁶Schw94, ⁷Higg79, ⁸Wint79, ⁹Redf99, ¹⁰Troi05, ¹¹Harbi14, ¹²Holl98

Die Kristallstrukturen der Phasen sind im Einzelnen:

Cordierit/Indialith

Je nach Druck und Temperaturbedingungen kristallisiert Cordierit ($\text{Al}_3\text{Mg}_2[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$) in zwei Modifikationen. Oberhalb einer Temperatur von 1455°C findet sich hexagonaler Indialith, welcher isotyp zu Beryll ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$) ist [Taka36]. Unter einer Temperatur von 1455°C findet sich orthorhombischer Tieftemperatur-Cordierit. Hierbei hat eine für Gerüstsilicate bekannte Ordnungs-Unordnungsumwandlung stattgefunden, in der Cordierit sich durch den Verlust an Symmetrie orthorhombisch zu Indialith umwandelt. Bei wesentlich höheren Temperaturen zerfällt Indialith zu Mullit und Schmelze. Der Cordierit ist aus Sechseringen aufgebaut, welche an fünf Positionen mit Siliziumtetreadern und an einer Position durch einen AlO_4 -Tetraeder besetzt sind. Die Ringe sind über zusätzliche Tetraeder entlang von Sauerstoffatomen verknüpft [Hoel12]. In der hexagonalen Struktur des Indialiths sind die Silikatringer direkt um die z-Achse angeordnet [Miya53].

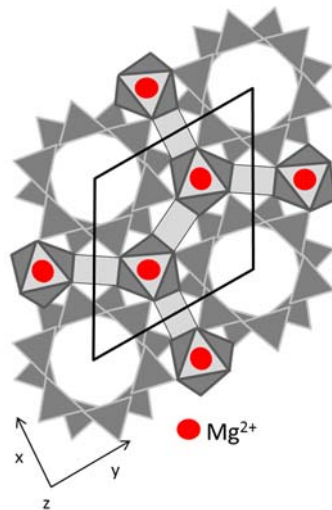


Abbildung 2.2.1-3: Schematische Struktur von Indialith, Sicht auf (001) [Song15].

Cristobalit

Zwischen 1470°C und 1625°C wird die thermodynamisch stabile Phase des reinen SiO_2 gebildet – der hoch-Cristobalit. Dieser kristallisiert in der kubischen Form, welche sich von der Diamantstruktur ableitet [Stru82]. Die Phasentransformation beim Aufheizen vom Mg-HQMK zum Trydimit und schließlich zum Cristobalit ist rekonstruktiv. Wegen der hohen Aktivierungsbarriere findet sich Cristobalit auch bereits unterhalb der Umwandlungstemperaturen metastabil vor. Die Struktur ist aus Schichten von Sechseringen aufgebaut, welche aus SiO_4 -Tetraedern bestehen [Nieu37].

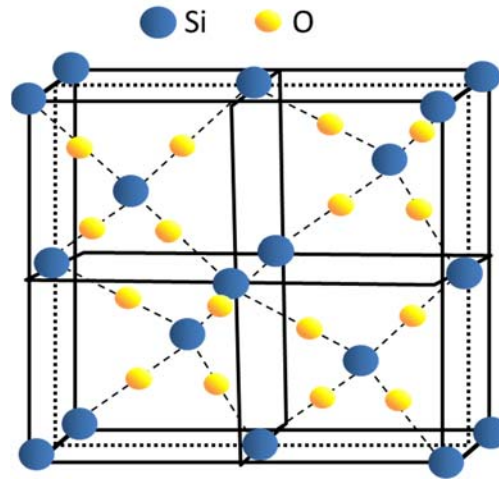


Abbildung 2.2.1-4: Schematische Struktur von Cristobalit, Sicht auf (100) [Koma10].

Sapphirin

Die Struktur des Sapphirins ($\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$) kann als eine regelmäßige Verwachsung von Spinell und Klinopyroxeneinheiten beschrieben werden [Barb88]. Sapphirin ein Kettensilicat, welches aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaut ist. Sapphirin kristallisiert monoklin und ist aus einer nahezu kubisch-dichtesten Packung der Sauerstoffatome aufgebaut, welche gefüllt ist durch oktaedrisch koordinierte Mg und Al-Ionen und tetraedrisch koordinierte Al und Si-Ionen (Sapphirin-1Tc) [Merl80, Moor68]. Weiterhin weist Sapphirin eine triklin Hochdruck-Modifikation auf (Sapphirin-1A). Beide beschriebenen Strukturen sind nur die Eckpunkte zwischen einer tatsächlichen Ordnung-Unordnungsform.

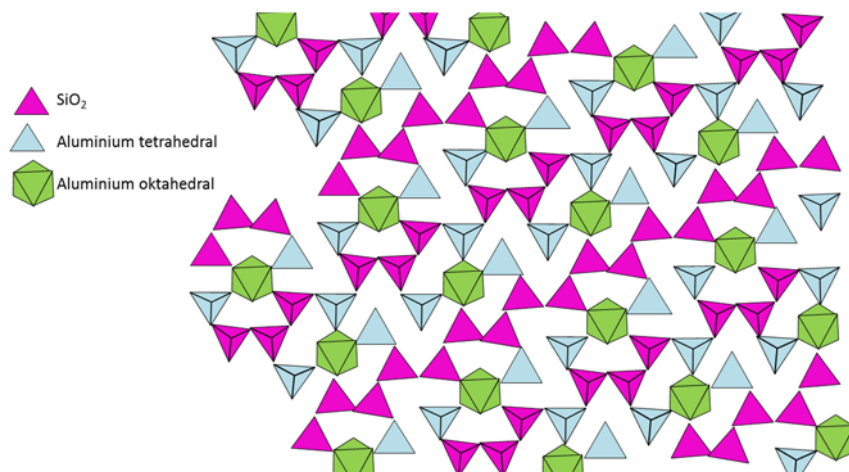


Abbildung 2.2.1-5: Schematische Struktur von Sapphirin, Sicht auf (111) [Dutc13].

Mullit/Sillimanit

Das metamorphe Inselsilicat Sillimanit (Al_2SiO_5) ist orthorhombisch und aus kantenverknüpften AlO_6 -Oktaederketten entlang der c-Achse aufgebaut. Die AlO_6 -Oktaeder sind hierbei mit alternierenden SiO_4 und AlO_4 Tetraedern umgeben. Sillimanit zerfällt bei über 1000 °C zu dem ebenfalls chemisch und physikalisch ähnlichen Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) und SiO_2 [Burn63, Hoel12]. Generell besitzt Mullit neben einem hohen Schmelzpunkt eine geringe thermische Ausdehnung und Dichte.

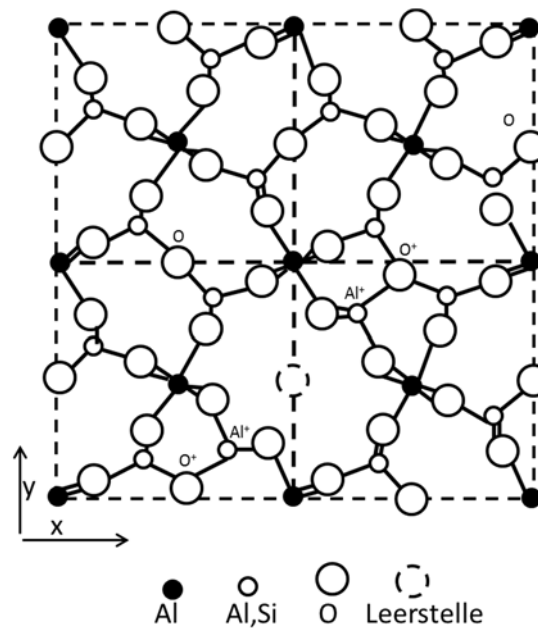


Abbildung 2.2.1-6: Schematische Struktur von Mullit, Sicht auf (001) [Schm05].

Spinell

Im Spinell (MgAl_2O_4) bilden die Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Packung, wobei das Mg^{2+} ein Achtel der Tetraederlücken und das Al^{3+} die Hälfte der Oktaederlücken einnimmt.

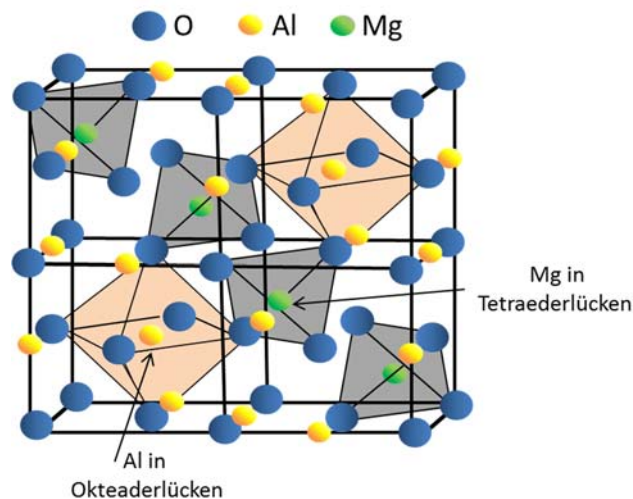


Abbildung 2.2.1-7: Schematische Struktur von Spinell, Sicht auf (100) [Issa13].

Zum Habitus der einzelnen Kristallphasen in der Glaskeramik im MAS-System gibt es wenige Veröffentlichungen [Bask85, Pick08, Ylae83] (Abbildung 2.2.1-8). Spinell zeigt meistens durch die kubische Kristallstruktur würfelförmige bis hin zu sphärische Formen [Pick08]. Weiterhin weisen Cordierit Glaskeramiken bei niedrigen Temperaturen eher sphärische und bei hohen Temperaturen nadelförmige Kristalle auf [Bas85]. Mullit zeigt durch einen relativ kleinen Kristallgitterabstand in c-Richtung gegenüber der a- und b-Richtung ellipsoidales Wachstum.

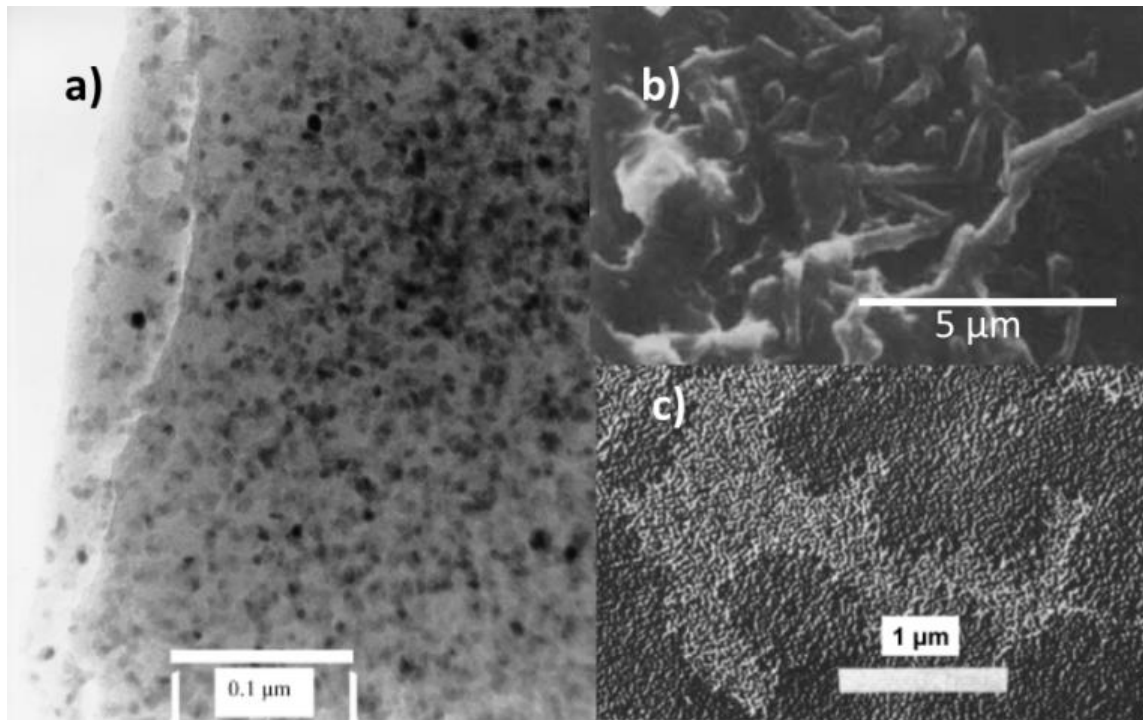


Abbildung 2.2.1-8: a) Spinell, TEM-Aufnahme; [Pick08]; b) Cordierit, REM-Aufnahme einer Glaskeramik, keramisiert bei 1250 °C, HF-geätzt 30 sec [Bask85]; c) Mullit, REM-Aufnahme einer Glaskeramik, HF-geätzten [Ylae83].

MAS ist das älteste Glaskeramiksystem, wobei die erste kommerzielle Glaskeramik (Cordierit) von Stookey [Stoo59] entdeckt wurde. Ein größeres Forschungsgebiet der MAS-Glaskeramik ist deren Verwendung als Festplatten-Substrate [Goto96, Goto91, Lieb04, Mine98, Pinc99B, ZouX03]. Hierbei sind die Anforderungen eine glatte Oberfläche sowie ein hoher E-Modul (ca. 140 GPa) bei einer Bruchzähigkeit von $1 \text{ MPa m}^{1/2}$, um der hohen Rotation und einem möglichen Kontakt mit dem Lesekopf standzuhalten. Weiterhin wird die MAS-Glaskeramik bezüglich Dielektrizität untersucht [Song07, Mori06]. Hierzu finden sich vor allem Studien von Ohsato et al. [Ohsa10, Ohsa11, Ohsa12], wobei die Ausbildung der Kristallphasen Forsterit, Indialith und Willemite (Zn-Zusätze) bevorzugt wird. Die MAS-Glaskeramik bietet hierbei eine niedrige dielektrische Konstante von 4,7 bis 9,8, bei einem Gütefaktor von 40 000 bis 270 000 GHz [Ando08, Mail10, Song07, Tsun03], welcher die gespeicherte zur dissoziierten Energie beschreibt. Vergleichsweise werden bei den klassischen GHz-Anwendungen BaO-TiO₂-Systeme verwendet, welche einen niedrigeren Gütefaktor von 22 700 GHz besitzen, bei einer dielektrischen Konstante von 37 [Mail10]. Darüber hinaus besitzt die MAS-Glaskeramik eine hohe thermische Leitfähigkeit und einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (2,16 ppm/K), welche beide für die GHz-Anwendung von Vorteil sind. Weitere aktuelle Forschungsgebiete sind die Anwendung der MAS-Glaskeramik als Dentalprothesen [Durs13] oder auch als Display [Ditt11, Patz12]. Außerdem wurden bereits cordierithaltige MAS-Glaskeramiken mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 0,5 ppm/K als Materialien mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit zur Anwendung als thermoelektrisches Material oder als Trägermaterial für lithographische Anwendungen patentiert [Dann09]. Cordierit als keramischer Werkstoff findet weiterhin

Anwendung in der automobilen Abgaskatalyse [Madh99, Miya12]. Hierbei spielen der thermische Ausdehnungskoeffizient sowie die thermische Wechselbeständigkeit eine Rolle.

2.2.2. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -System

Das Phasendiagramm des $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Systems ist in Abbildung 2.2.2-1 in Mol% aufgetragen. Die kristallinen Eckpunkte hierbei sind das Lithiumoxid (Li_2O , $T_s = 1427^\circ\text{C}$) und der Hoch-Cristobalit (SiO_2 , $T_s = 1723^\circ\text{C}$).

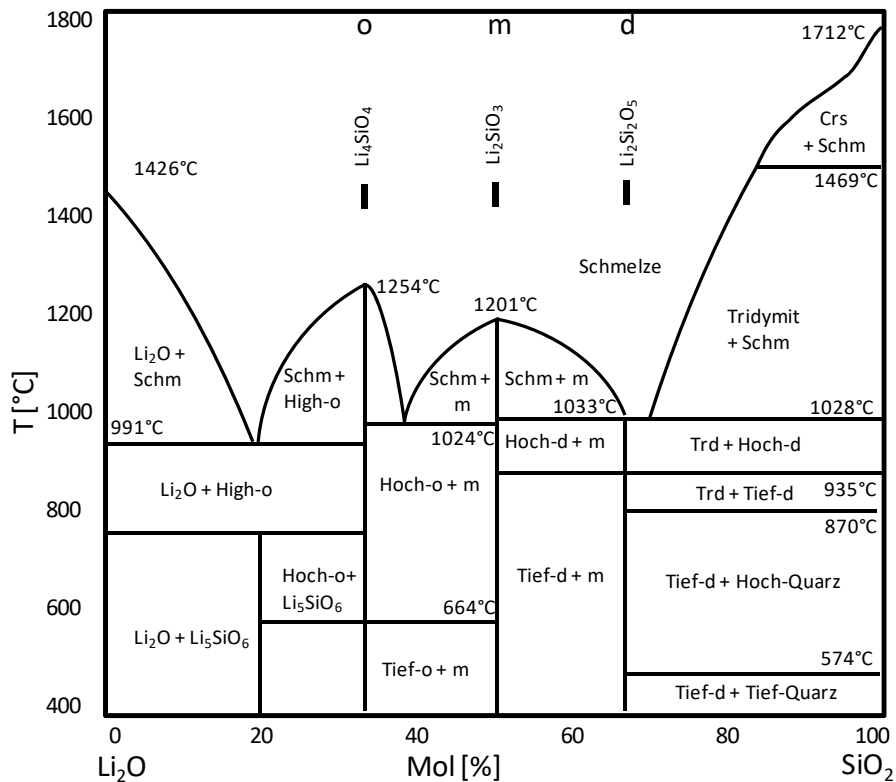


Abbildung 2.2.2-1: $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Phasendiagramm in Mol% [Soar03].

Als reine Oxide treten Lithiumoxid, Tridymit (=Trd), tief-Quarz, Hoch-Quarz und Cristobalit im LAS-System auf. Weiterhin findet sich als binäre Phasen Lithiumorthosilikat ($\text{Li}_4\text{SiO}_4 = \text{o}$), Lithiummetasilikat ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 = \text{m}$) und Lithiumdisilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 = \text{d}$) (Tabelle 2.2.2-1) und Li_5SiO_6 .

Tabelle 2.2.2-1: Übersicht über die elastischen, thermischen und Materialeigenschaften einer Lithiumdisilikat-Glaskeramik mit stöchiometrischer Zusammensetzung.

Kristallphase	Poissonzahl	E-Modul [GPa]	Dichte [g/cm^3]	α [ppm/K]
Lithiumdisilikat	0,22-0,23 ¹	72-85 ¹	2,45 ²	10,5 ³

¹Mast99, ²Kara99, ³Hoel02

Lithiumdisilikat besitzt eine monokline Struktur [Lieb85, Mast99] und durch den Zusatz von Keimbildnern wie P_2O_5 kann Volumenkristallisation begünstigt werden [Iqba99]. Bei der Herstellung einer Lithiumdisilikat-Glaskeramik entsteht je nach P_2O_5 -Anteil Lithiummetasilikat (Li_2SiO_3), welches orthorhombisch ist.

Eine Lithiumdisilikat-Glaskeramik kann nadel-förmige Kristalle ausbilden (Abbildung 2.2.2-2).

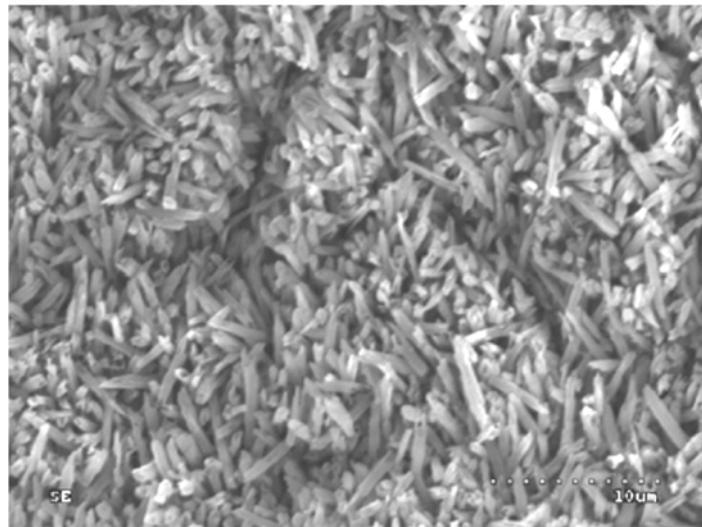


Abbildung 2.2.2-2: Lithiumdisilikat-Glaskeramik (REM-Aufnahme nach einer 20 sec Ätzung mit 8%-iger HF-Säure) [Lapi15].

2.3. Aspekte der Festigkeit

Die praktische Festigkeit von Gläsern und Glaskeramiken wird durch ihre geringe Schadenstoleranz, d.h. kleine Bruchzähigkeit begrenzt. Auf der Suche nach höherer Schadenstoleranz liegt der Fokus bei Glaskeramiken auf Kombination von Nano- und Mikrostruktur [Rich11]. Zum einen ist der Mechanismus zum Abbau von lokalen Spannungen durch inelastische Verformung entscheidend (intrinsische Zähigkeit), zum anderen die Gefügemechanismen wie Rissüberbrückung, -umlenkung und -verzweigung (extrinsische Zähigkeit) [Rich11].

In der Praxis führen Mikrorisse an der Oberfläche zu Spannungsüberhöhungen an der Rissspitze. Diese kann die theoretische Festigkeit überschreiten, trotz einer niedrigen äußeren angelegten Spannung [Ingl13]. Die Spannungsüberhöhung an der Rissspitze (σ_r) im Vergleich zur äußeren angelegten Spannung (σ_0) lässt sich über den Zusammenhang $\sigma_r = 2 \sigma_0 (c/b)^{1/2}$ definieren, wobei c die Länge des Risses und b der Radius der Rissspitze ist. Der Radius der Rissspitze kann für Gläser als konstant, d.h. atomar scharf gesetzt werden. Aus der Spannungsüberhöhung und der theoretischen Festigkeit lässt sich die materialspezifische Kenngröße Spannungsintensitätsfaktor K_I mit $K_I = \sigma_0 (\pi c)^{1/2} = (2 E \gamma)^{1/2}$ definieren. Wird ein kritischer Wert (K_{Ic}) erreicht, findet plötzliches, instabiles Risswachstum statt und dieser Wert wird als die spezifische Bruchzähigkeit des Glases definiert. Jedoch kann auch unterhalb dieses Wertes Materialversagen stattfinden, wenn ein Bauteil aus Glas eine längere Zeit mechanischen Belastungen ausgesetzt wurde. Diese „Ermüdung“ des Werkstoffs Glas wird durch unterkritisches Risswachstum ausgelöst.

Das Mould-Diagramm [Moul67] beschreibt den Zusammenhang zwischen der Festigkeit und Fehlertiefe c für verschiedene Gebrauchsbedingungen (Abbildung 2.3-1). Die Kurzzeitfestigkeit bestimmt die maximale Festigkeit, die unter Hochvakuum oder sehr niedrigen Temperaturen gemessen werden kann. Die Ermüdungsgrenze beschreibt die untere Festigkeit, die unter normalen Bedingungen gemessen werden kann, bei der Materialermüdung stattgefunden hat. Das heißt, dass für jeden Glaszustand oder für jede Fehlerart die Festigkeit zwischen diesen beiden Extremen liegt.

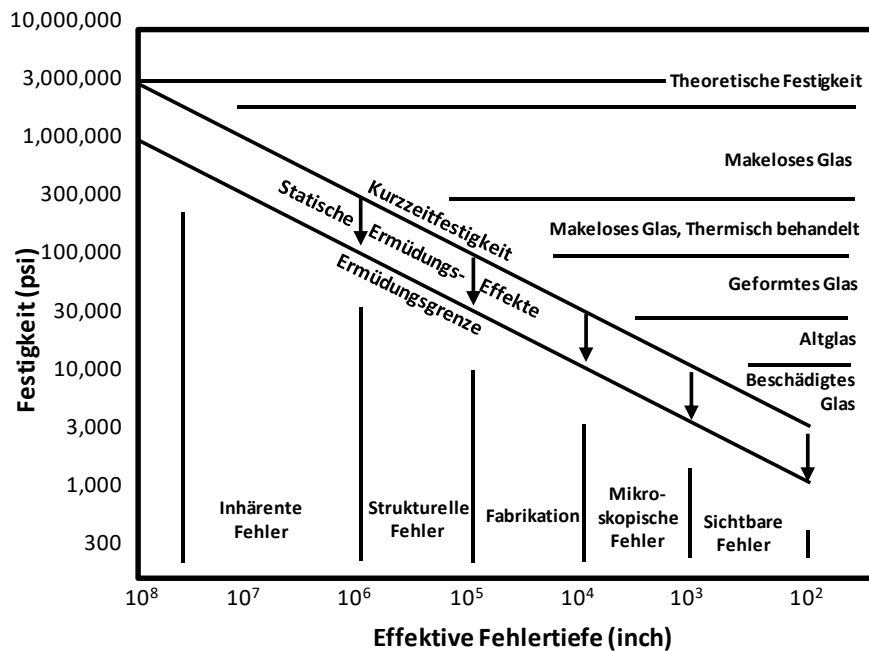


Abbildung 2.3-1: Festigkeit über der Fehlertiefe für verschiedene Gebrauchszustände [Moul67].

Ursache des unterkritischen Risswachstums im Glas ist die Reaktion an der Rissspitze mit der Umgebungsfeuchtigkeit. Nach Wiederhorn [Wied74] ergibt sich bei einer höheren Umgebungsfeuchtigkeit eine höhere Risswachstumsgeschwindigkeit im Glas bei gleichem Spannungsintensitätsfaktor.

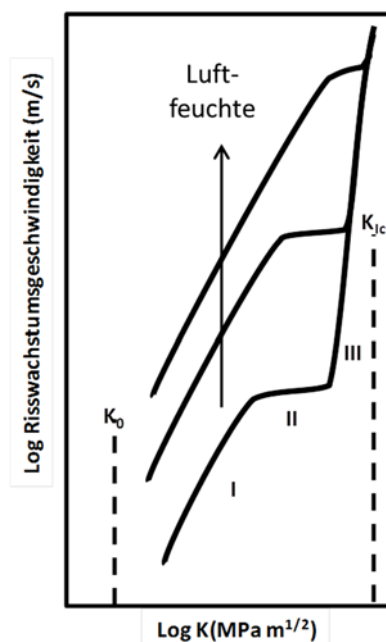


Abbildung 2.3-2: Risswachstumswahrscheinlichkeit über Spannungsintensitätsfaktor für verschiedene Feuchtigkeitsgrade [Wied74].

In Stufe (I) wird das Risswachstum durch die chemischen Reaktionen von Wasser an der Rissspitze (Hydrolyse) kontrolliert, während in Stufe (II) der Transport von Wasser an die Rissspitze terminierend

ist. In Stufe (III) findet Risswachstum statt, das nicht von der Umgebungsfeuchte abhängt und durch thermische Relaxationen bestimmt wird. Eine Rissgeschwindigkeit größer 10^{-3} m/s am Ende von Stufe (III) im Wiederhorn Diagramm (Abbildung 2.3-2) wird mit der kritischen Spannungsüberhöhung, d.h. K_{IC} in Verbindung gesetzt.

Festigkeitssteigerung von Glas

Glasbauteile können entweder durch Schutz der Oberfläche (Beschichtung) oder durch den Aufbau von Druckeigenspannungen, welche der Rissöffnung entgegenwirken, eine höhere mechanische Festigkeit erzielen. Beispiele für das letztere sind thermische oder chemische Vorspannungen des Glases. Bei der thermischen Vorspannung wird das Glas über T_g erhitzt und anschließend die Oberfläche mit Luftdüsen abgekühlt. Durch die unterschiedliche Kühlung der Oberfläche und des Volumens ergeben sich eine Druckeigenspannung an der Oberfläche und eine Zugeigenspannung im Volumen nach Temperatúrausgleich. Bei der chemischen Vorspannung werden natriumhaltige Silikatgläser in eine Kaliumschmelze eingelegt, um einen Ionenaustausch durch die Oberfläche zu initiieren. Hierbei werden Natrium-Ionen dem Glas entzogen und dafür größere Kalium-Ionen eingebracht. Dies führt zu einer Druckverspannungszone der Oberfläche.

Eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit kann durch die Überführung zur Glaskeramik erzielt werden. Hierbei sind die sterischen Effekte und Eigenspannungen entscheidend.

Festigkeitssteigerung von Glaskeramiken

Die Festigkeit einer Glaskeramik ist abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit (Fehleranteil, Rauigkeit) sowie dem Gefüge, d.h. der Art und dem Anteil der Kristallphase, der Kristallitgröße, sowie der Ausrichtung der Kristalle. Hunger [Hung06] berichtet weiterhin, dass die Festigkeit durch den Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie dem Unterschied der elastischen Komponenten der einzelnen Phasen beeinflusst werden kann. Zudem kann die Festigkeit durch Zugabe weiterer Oxide verändert werden. Im MAS-System führt z.B. die Zugabe von Y_2O_3 [Gawr13] und ZnO [Ditt11, Herm11, Hung06, Pinc87, Pinc99] zu höheren Festigkeiten.

Festigkeitssteigerungen können ebenfalls durch interne Druckeigenspannungen erzielt werden, die in einer oberflächen-nahen Schicht oder im Volumen der Glaskeramik herrschen. Für MAS-Glaskeramiken kann z.B. mittels der Zugabe von NiO und der Entstehung von $Ni-Mg$ -Spinell, welches einen hohen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, im Oberflächenbereich ($40\text{ }\mu m$) eine Druckeigenspannung erzeugt werden [Heid79]. Eine homogen verteilte Druckeigenspannung im Volumen der Glaskeramik kann durch die Ausscheidung von hochausdehnenden Kristallphasen, bspw. Spinell oder Sapphirin, hervorgerufen werden. Somit ergibt sich ein Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $4-5\text{ ppm/K}$ zwischen der Kristallphase und dem Restglas.

2.4. Ausmuschelung von Kratzern

Kratzer sind eine Kombination aus mikroplastischer Verformung (Vertiefung, Rille), Rissinitiierung am Grund und an den Flanken, Abplatzung von Flankenstücken (Ausmuschelung) und mikroabrasivem Verhalten, die durch lateral geführten Kontakt mit harten Stoffen entstehen können.

Grundlegende Untersuchungen zur Verkratzung von Gläsern wurden in den Arbeitsgruppen von Sanglebouef [Houe05] und Yoshida durchgeführt [Yosh04] wobei radiale, laterale und mediane Risse unterschieden werden (Abbildung 2.4-1).

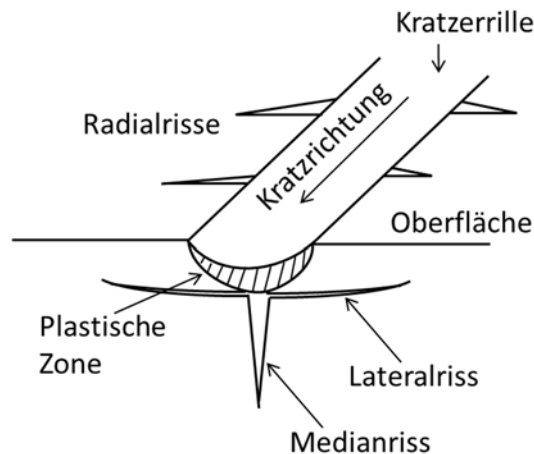


Abbildung 2.4-1: Grundlegende Rissysteme eines Kratzers bestehend aus Radial-, Lateral- und Medianrissen auf einer Glasoberfläche [angelehnt an Quin15].

Bereits 1979 untersuchte Swain et al. [Swai79] die Entstehung der Ausmuschelung durch die Bewegung eines Vickersindenter in lateraler Richtung unter konstanter Belastung bei Kalknatronglas. Hierbei findet zunächst die Ausbildung eines medianen und lateralen Risses statt. Laterale Risse wandern zur Oberfläche und leiten die Ausmuschelung ein. Dabei deckt sich das Phänomen unterkritischen Risswachstums mit dem eines quasi-statischen Vickerseindrucks. Dieser Mechanismus wurde 1992 durch Cheng et al. [Chen92] bestätigt, indem auf die Bedeutung der Ausbildung medianer Risse verwiesen wurde. Im Gegensatz beschrieb Conway et al. [Conw80] die Ausmuschelung als die Erzeugung eines Half-Penny-Risses. Dies würde jedoch bedeuten, dass die Rissflanken sich in lateraler Rissrichtung flächig ausbreiten. Im Jahr 2005 führt Houérou et al. [Houe05] drei charakteristische Bereiche des Kratzens mit progressiver Belastung ein, welche in Abbildung 2.4-2 dargestellt sind.

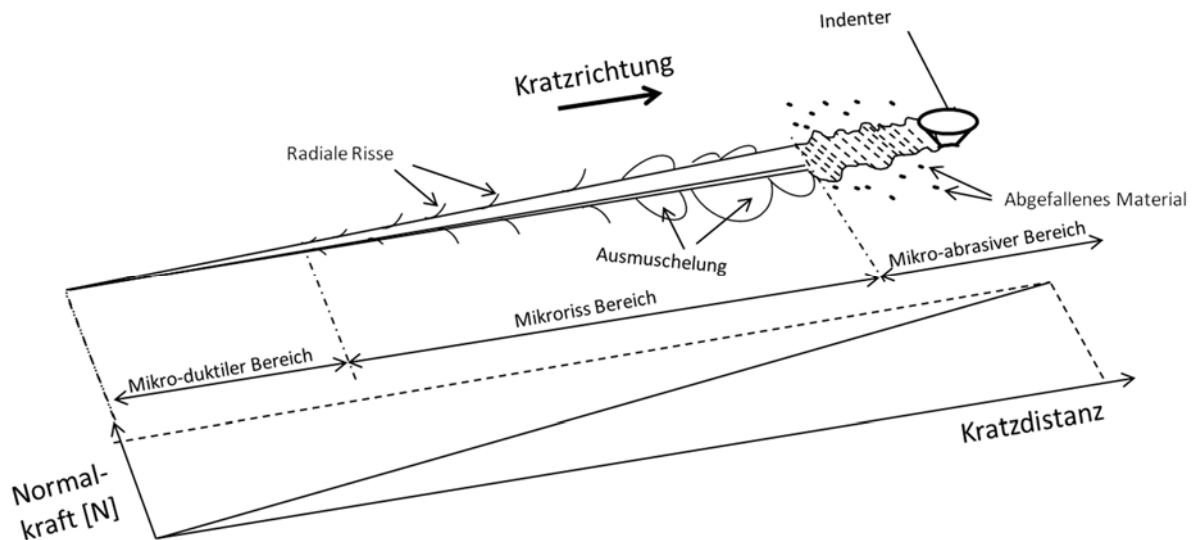


Abbildung 2.4-2: Charakteristische Bereiche beim Kratzen mit progressiver Belastung für Glas [angelehnt an Houe05].

Die drei durch Houerou et al. [Houe03, Houe05] eingeführten Bereiche mit steigender Belastung sind der „mikro-duktilen“-Bereich, gefolgt von dem „mikroriss“- und dem „mikro-abrasiven“-Bereich. Im „mikro-duktilen“-Bereich wird eine Kratzerrille erzeugt, während im „Mikroriss“-Bereich radiale und laterale Risse entstehen, die schließlich zum Muschelbruch der Kratzerflanken führen. Dieser findet durch das Zusammentreffen lateraler Risse mit radialen Rissen an der Oberfläche statt. Falls keine radialen Risse ausgebildet werden, benötigen die lateralen Risse einen zusätzlichen Energiebeitrag für das Erreichen der Oberfläche. Im dritten Bereich führt das Mitziehen des vorher ausgemuschelten Materials unterhalb des Indenters zum abrasiven Verschleiß des Materials – der sogenannte „mikro-abrasive“-Bereich.

Die einzelnen Schritte der Ausmuschelung werden anhand der in dieser Arbeit durchgeführten REM-Aufnahmen (Abbildung 2.4-3) visualisiert.

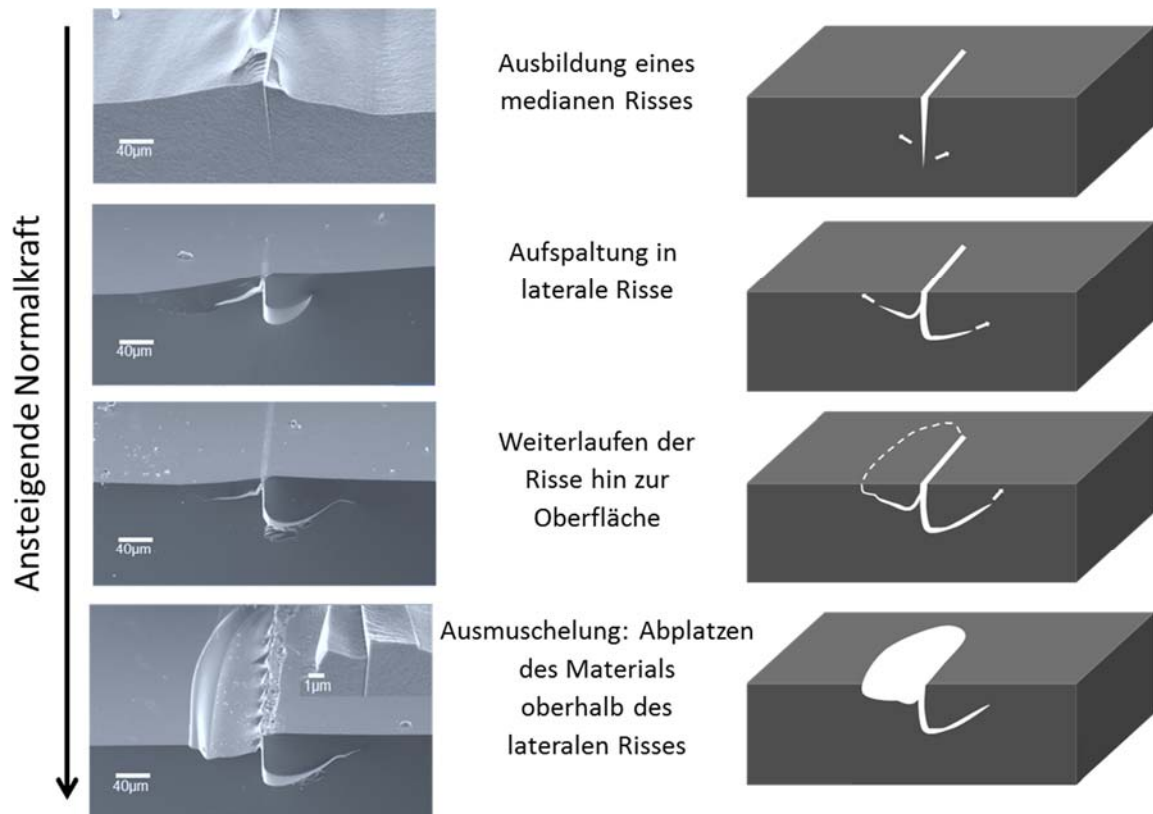


Abbildung 2.4-3: Ausmuschelung gezeigt in REM-Aufnahmen (links) sowie als Skizze (rechts)-(Präparation: MAS-Glas, gebrochen und ungeätzt, Pt-Pd-besputtert).

Für die Ausmuschelung können verschiedene Einflussfaktoren herangezogen werden. Hierzu zählen die methodischen Einflüsse, wobei die Art der Belastung (progressiv oder konstant) vorrangig zu nennen ist [GuWe11, LiK98], sowie die Variation in der Kratzgeschwindigkeit [Band12, Feng13, Swain79] aber auch das multiple Kratzen, welches eine Politur nachstellen soll [GuWe11, Klec08, Peti09].

Weiterhin finden sich wenige Untersuchungen hinsichtlich der Ausmuschelungsunterschiede bei verschiedenen Glassystemen, die sich im chemischen Charakter (oxidische, nitridische, metallische Gläser), der Glaszusammensetzung (verschiedene Silikatgläser) und [Houe03] ihrer Oberflächenbeschaffenheit unterscheiden. Zudem begünstigt Luftfeuchtigkeit den Bruch von Si-O-Si-Bindungen im Glas (Abbildung 2.4-4) [Mich83], so dass der Einfluss der Umgebungsbedingungen ausgeprägt ist [Houe03].

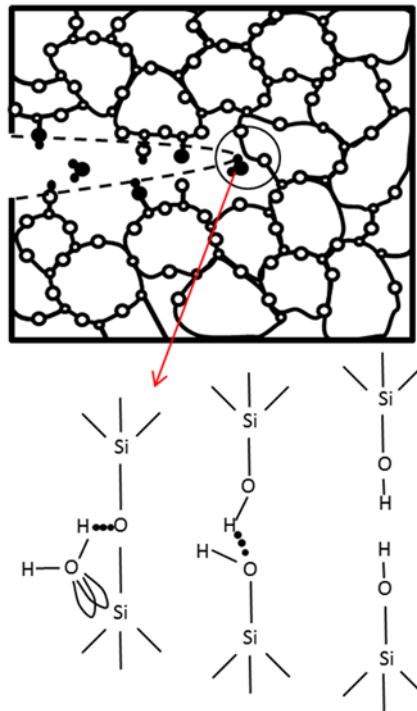


Abbildung 2.4-4: Bruch der Si-O-Si-Bindungen durch H₂O-Moleküle [angelehnt an Mich83].

Hierbei hat die Feuchtigkeit vor allem auf die mediane-radiale Rissausbildung einen großen Einfluss. Bei höherem Feuchtigkeitsgrad findet die Ausmuschelung bei niedrigeren Belastungen statt.

Die Kratzempfindlichkeit wird durch verschiedene Parameter charakterisiert. Das Kratzverhalten selbst wurde bspw. in situ mittels SEM detektiert [Rabe04]. Die Entwicklung der Breite des Kratzers wurde durch Donaldson et al. [Dona86] untersucht. Für Keramiken wurde das Verschleißvolumen durch Subhash et al. [Subh05], für Glaskeramiken durch Hockin et al. [Hock95] und für Glas durch Bandyopadhyay et al. [Band12B, GuWe11] aufgenommen. Zhang et al. [Zhan12] nutzte die Raman Spektroskopie zur Untersuchung der restlichen Spannung direkt in der Kratzerille. Die Statistik der Ausmuschelung, beschrieben durch eine Weibullverteilung, wurde von Yoshida et al. [Yosh05] eingeführt.

3. Arbeitshypothese

Auf Grundlage der Feststellungen des Kapitels 2.4. wird die Ausbildung von Kratzern in Gläsern durch ein Rissystem definiert. Diesbezüglich müsste es möglich sein, durch Ausbildung eines speziellen kristallinen Gefüges einer Glaskeramik das Rissystem so zu beeinflussen, um die Erzeugung lateraler Risse und deren Ausbreitung und damit das Ausmuscheln zu verhindern.

Dabei kann das Gefüge einer Glaskeramik prinzipiell mit folgenden Faktoren die Rissbildung beeinflussen (Abbildung 3-1):

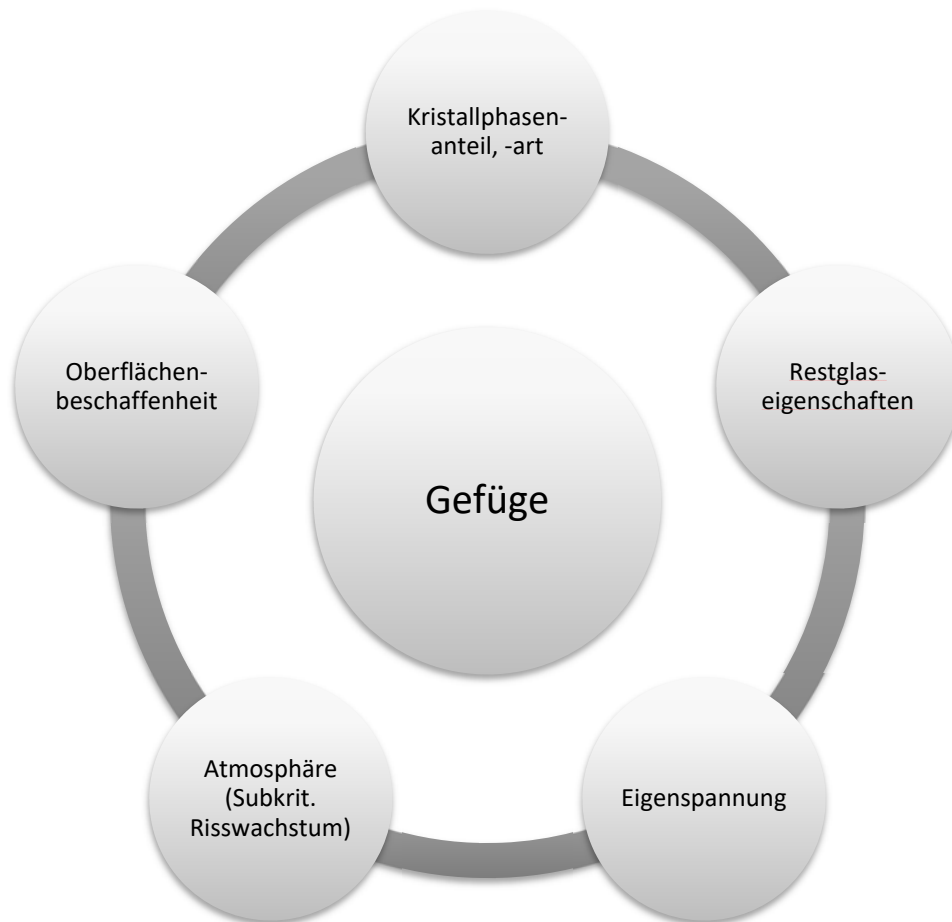


Abbildung 3-1: Einflüsse des Gefüges auf die Rissbildung in Glaskeramiken.

Um diese Einflussnahme aufzudecken werden Methoden zur Charakterisierung der Gläser und Glaskeramiken Röntgendiffraktometrie, Differenzthermoanalyse, Dilatometrie und die Rasterelektronenmikroskopie gewählt. Für die mechanische Charakterisierung werden charakteristischen Kenngrößen wie Vickershärte und Elastizitätsmodul bestimmt. Jedoch soll verstärkt auf die rissabhängigen Kenngrößen eingegangen werden. Diese sind neben Risszähigkeit (K_{IC}) und Risswiderstand (CR), die Ausmuschelungswahrscheinlichkeit, welche durch eine in dieser Arbeit entwickelte neue Methode bestimmt wurde. Alle Charakterisierungsmethoden werden in dem nachfolgenden Kapitel vorgestellt.

4. Experimentelles

4.1. Schmelzen im System MAS und LSP

Die verwendete Glaszusammensetzung im MAS-System ist in Abbildung 4.1-1 gezeigt.

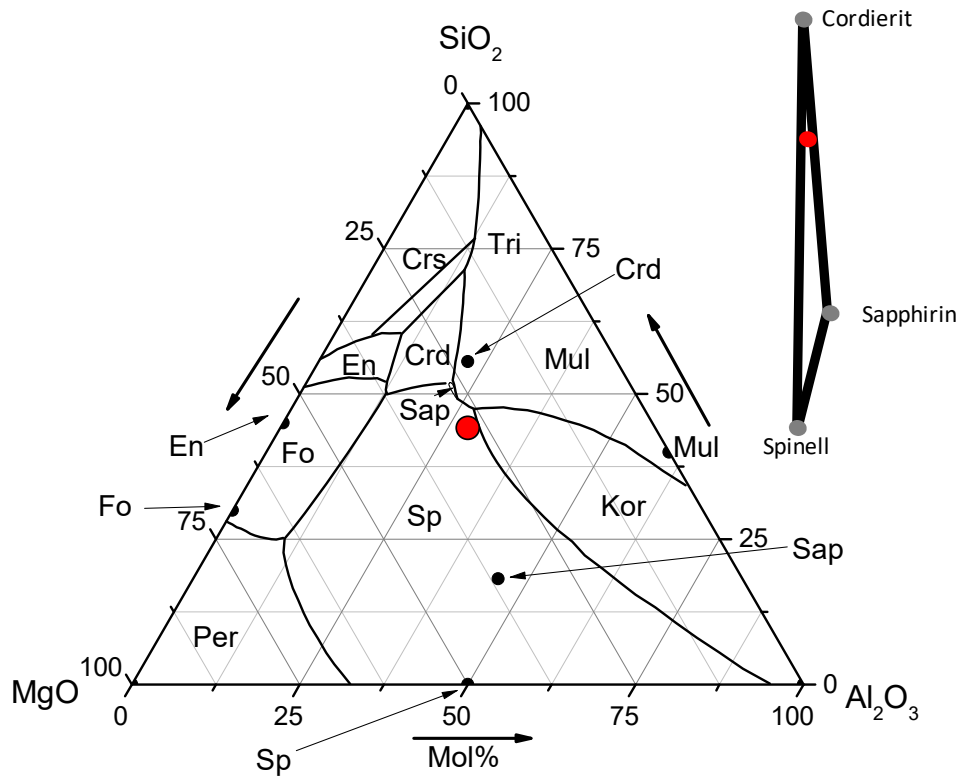


Abbildung 4.1-1: Zusammensetzung in Mol% im MAS-System und zugehöriges Konstitutionsdreieck aus Cordierit, Sapphirin und Spinell.

Die Bezeichnung von Gläsern im MAS-System erfolgt über das Verhältnis $R = 2\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{MgO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3)$ und $S = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ in Mol%, welches mit 100 multipliziert wird. Der jeweilige Anteil an Keimbildner wird an die Bezeichnung gehängt.

4.2. Probenherstellung

Anhand der jeweiligen Glaszusammensetzungen wurden die Rohstoffe (Tabelle 4.2-1) eingewogen, durch Mischen homogenisiert und anschließend geschmolzen.

Tabelle 4.2-1: Rohstoffe und deren oxidische Komponenten.

Oxidische Komponente	Eingesetzter Rohstoff
Al_2O_3	Al_2O_3 -SO143
MgO	MgO -W95
SiO_2	SiO_2 -Sipur A1
$\text{ZrO}_2, \text{SiO}_2$	ZrSiO_4 -Sand
TiO_2	TiO_2
Li_2O	Li_2CO_3
$\text{P}_2\text{O}_5, \text{Li}_2\text{O}$	LiH_2PO_4

Das angewandte Schmelz- und Abkühlprogramm wird in Abbildung 4.2-1 schematisch dargestellt.

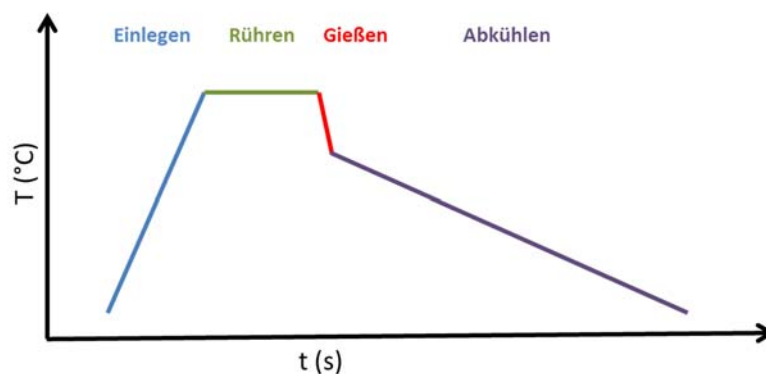


Abbildung 4.2-1: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses der Grüngläser.

Für die 1-Liter Schmelzen der MAS-Endzusammensetzungen wurden Pt-Rh(20%)-Tiegel verwendet, da bei hohen Temperaturen (1680 °C) geschmolzen wurde. Für das LSP-Glas konnten, hinsichtlich der niedrigen Schmelztemperatur (1450 °C), SiO_2 -Tiegel gewählt werden und dabei eine Verfärbung durch Rhodium in der Schmelze vermieden werden. Die Rohstoffe für das MAS- sowie das LSP-Glas wurden relativ schnell eingelegt. Für das Aufschmelzen wurden Mittelfrequenz-Spulen verwendet. Als Rührmaterial wurde für die MAS-Schmelzen ebenfalls Pt-Rh und für die LSP-Schmelzen Quarzglas gewählt. Das Ausgießen hat für das MAS- und das LSP-Glas auf einer Stahlplatte stattgefunden. Die Schmelze wurde möglichst auf 1 cm Dicke gegossen, um einen gleichmäßigen Wärmeabtrag und somit einen geringen Spannungsaufbau zu gewährleisten. Das kontrollierte Kühlen zum Spannungsabbau beider Gläser wurde an dem jeweiligen T_g festgemacht. Hierfür wurde eine Kühltemperatur von 40 K unterhalb T_g festgelegt und weiter mit 20 K/h im Kühllofen die Probenblöcke bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Abkühlgeschwindigkeit wurde in vorangehenden Versuchen ermittelt. Eine Abkühltemperatur unterhalb T_g führte zu einer zu hohen Spannung im Glas, die von Spannungsrissen bis zum Versagen des gesamten Materials führte. Eine Abkühltemperatur oberhalb T_g führte zur Kristallausbildung an der Oberfläche des Glases, da sich das Glas eine zu lange Zeit nahe der Glasübergangstemperatur befand.

Die für die MAS- und LSP-Zusammensetzung gewählten Herstellungsparameter sind in Tabelle 4.2-2 dargestellt.

Tabelle 4.2-2: Herstellungsparameter der MAS- und LSP-Gläser.

	MAS-Glas	LSP-Glas
Tiegel	PtRh20	Gesintertes Quarzglas
Einlegetemperatur, -zeit (°C - min)	1680-30	1400-30
Rührtemperatur, -zeit (°C - min)	1680-10	1450-15
Gießtemperatur (°C)	1650	1450
Abkühltemperatur, - geschwindigkeit (°C - K/h)	760-20	450-20

Die 1 Liter-Schmelze im MAS-System zeigte eine leichte Oberflächenkristallisation, die durch anschließende Politur abgetragen werden konnte und keine große Veränderung in der Zusammensetzung (RFA-Analyse). Die Gläser waren durch den Rührvorgang nahezu blasenfrei. Zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung wurden alle Gläser mittels RFA analysiert.

In der nachfolgenden Tabelle 4.2-3 ist die Zusammensetzung mit drei unterschiedlichen Keimbildneranteilen, um Kristalle im Volumen auszuscheiden, gezeigt. Für den Keimbildneranteil wurde ein relativer Anteil von MgO, Al₂O₃ und SiO₂ abgezogen.

Tabelle 4.2-3: Chemische Zusammensetzung (RFA) des MAS-Systems.

Bezeichnung		MgO	Al₂O₃	SiO₂	ZrO₂	TiO₂
R83-S39-0-0	Mol%	27,9	27,9	44,1	0	0
	Ma%	17	43	40	0	0
R83-S39-1,5-2,5	Mol%	27,1	27,1	42,8	0,8	2,0
	Ma%	16,3	41,2	38,4	1,5	2,5
R83-S39-3-5	Mol%	26,2	26,3	41,5	1,6	4,2
	Ma%	15,6	39,5	36,8	3	5

Das Lithiumdisilikatsystem mit P₂O₅ (LSP) als Keimbildner besitzt die in Tabelle 4.2-4 aufgeführte Zusammensetzung. Das Verhältnis von Li₂O zu SiO₂ wurde molar auf 1 zu 2 gesetzt und der P₂O₅-Anteil relativ abgezogen. Der Anteil an P₂O₅ wurde anhand der Literatur so gewählt, dass die Oberflächen-Kristallisation unterbunden wurde [Iqba99].

Tabelle 4.2-4: Chemische Zusammensetzung des Lithiumdisilikatsystems mit P_2O_5 als Keimbildner (LSP) über RFA und Flammen-AAS.

	[Ma%]	[Mol%]
Li₂O	20,3	34,36
SiO₂	75,8	63,8
P₂O₅	3,83	1,76
Andere Oxide	0,07	0,08

Das Li/Si-Verhältnis liegt hier bei 0,54 anstatt 0,5. Dies kann durch das Verdampfen von Li₂O erklärt werden. Im nachfolgenden Abschnitt wird der Weg (Keramisierung) vom Glas zur Glaskeramik beschrieben.

Im nächsten Schritt wurden die Proben auf 30x15x10 mm³ zugeschnitten und an der Ober- und Unterseite poliert, damit ein gewisser Grad an Planparallelität nach dem Keramisieren erhalten wird. Im Anschluss wurden die Proben keramisiert und vermessen. Eine gewisse Anzahl der Proben wurde nach der Keramisierung erneut poliert. Das Schleifen der Proben wurde mit SiC-Schleifpapier (500) durchgeführt und die anschließende Politur mit CeO₂ (Partikelgröße 1-2 µm). Die abgetragene Materialstärke belief sich auf ca. 0,1 mm.

Für die Keramisierung wurde eine einstufige Temperaturbehandlung gewählt mit einer niedrigen Aufheizrate von 4 K/min und einer Abkühlrate von 5 K/min. Vorab wurden DSC-Messungen durchgeführt, um den T_g der Gläser zu bestimmen. Der T_g bei den MAS-Gläsern lag jeweils bei 780 °C und bei der LSP-Zusammensetzung bei 464 °C. Ab der jeweiligen T_g -Werte wurden die Keramisierungsschritte in 25 K-Abstand festgelegt. Das MAS-Glas wurde ab 800 °C und das LSP-Glas ab 500 °C keramisiert. Die Haltezeit bei der jeweiligen Temperatur betrug 5 Minuten.

4.3. Mechanische Charakterisierung

4.3.1. Bestimmung des Risswiderstandes - (CR)

Der Risswiderstand CR wird nach Wada et al. [Wada74, Lawn80] mittels eines Eindrucks mit einem Vickersdiamanten bei verschiedenen Normalkräften bestimmt. Für die Untersuchung wurde mit einer Normalkraft von 1, 2, 5, 10 und 20 N und einer Haltezeit von 15 s gearbeitet. Pro Kraft wurden 10 Eindrücke eingebracht und die entstehenden radialen Risse an den Ecken des Vickerseindrucks mittels Lasermikroskop ausgezählt (Abbildung 4.3.1-1).

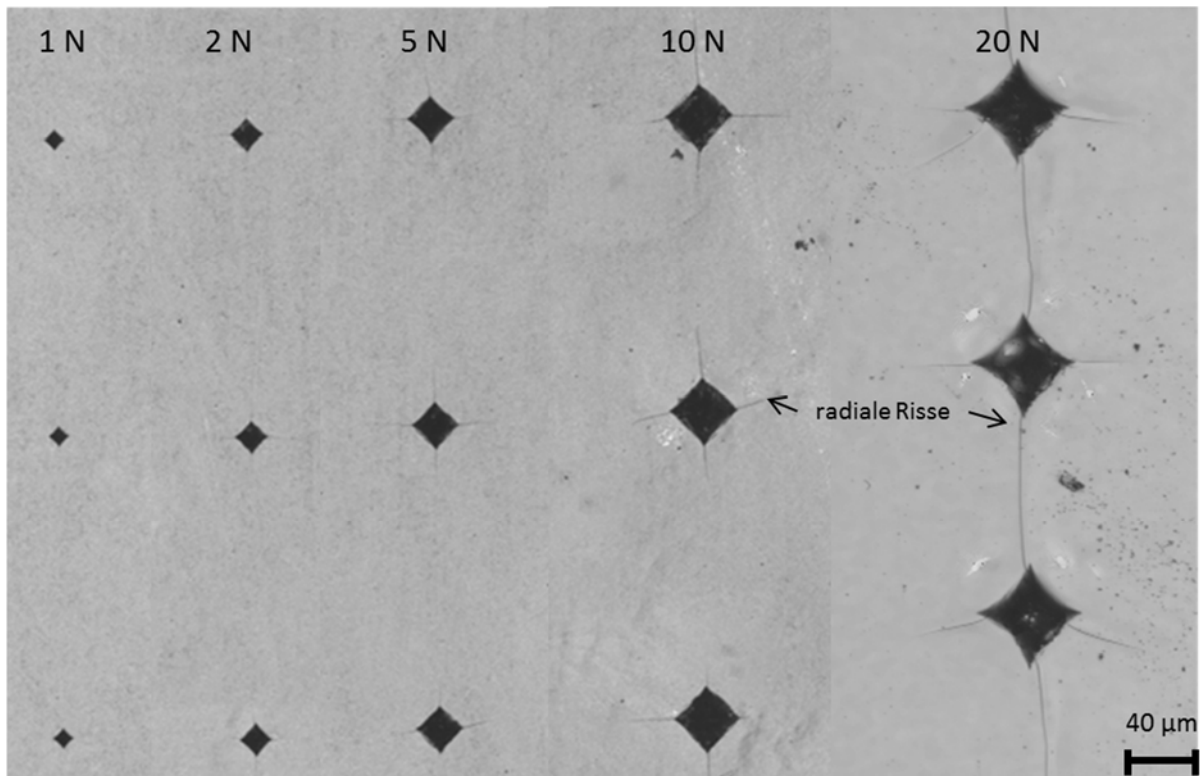


Abbildung 4.3.1-1: LSM-Aufnahmen (Laser scanning microscopy) von ausgewählten Vickerseindrücken in unpoliertem R83-S39-1,5-2,5-Glas für 1, 2, 5, 10 und 20 N unter inerter Atmosphäre (Stickstoff).

Die Wahrscheinlichkeit der Entstehung radialer Risse durch Krafteinfluss wird, wie in Abbildung 4.3.1-2 dargestellt, aufgetragen. Hierbei ergibt der Verlauf eine Sigmoidalen-Kurve und der 50%-Wert der Wahrscheinlichkeit zur Rissinitiiierung; der Risswiderstand (CR) in Newton nach Kato et al. [Kato10].

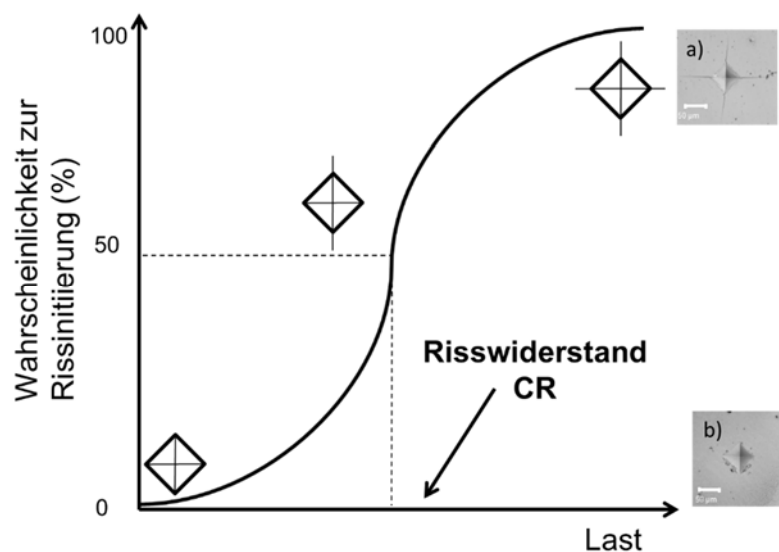


Abbildung 4.3.1-2: Rissinitiiierungswahrscheinlichkeit als Funktion der Last. Bestimmung des CR -Wertes – a) vier radiale Risse und b) keinen radialen Riss [angelehnt an Kato10].

Die Messungen wurden an einem Indenter der Firma Shimadzu durchgeführt. Es wurde in inerter Atmosphäre (Stickstoff) gearbeitet.

4.3.2. Bestimmung der Ausmuschelungswahrscheinlichkeit unter konstanter Belastung

Die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit zur Ausmuschelung unter konstanter Belastung wurde mit Hilfe eines Scratchtesters (MST, csm-instruments, Schweiz) durchgeführt. Die horizontale Verschiebung wurde mittels eines kugellagergeführten Schlittens und die vertikale Verschiebung piezoelektrisch kontrolliert. Die Normalkraft, die horizontale Kraft sowie die Eindringtiefe wurden kontinuierlich aufgenommen. Dabei beträgt die Auflösung der Kraft 0,3 mN, der horizontalen Verschiebung 0,25 μm und der vertikalen Tiefenmessung 3 nm. Für die Versuche wurde ein Knoop-Indenter (172° lange Seite, 130° kurze Seite, KA-27) verwendet, wobei die lange Seite in Kratzrichtung gedreht wurde. Der Knoopindenter und der Messaufbau für konstantes Kratzen sind in Abbildung 4.3.2-1 illustriert. In dieser Arbeit wurden Normalkräfte zwischen 1 N und max. 11 N gewählt. Die Normallast wurde im Gerät auf 0,1 N präzise eingestellt. Aufgrund des erhöhten Verschleißes des Indenters verschlechtert sich die Reproduzierbarkeit der Messungen. Aus diesem Grunde wurde mit einer maximalen Kraft von 11 N gearbeitet. Die Kratzgeschwindigkeit war 24 mm/min.

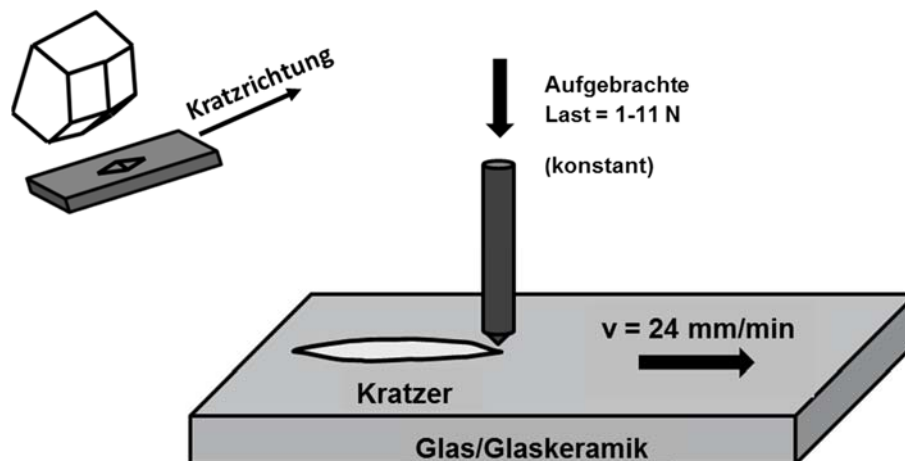


Abbildung 4.3.2-1: Schematischer Knoopindenter sowie schematischer Messaufbau zur Untersuchung der Ausmuschelung unter konstanter Belastung.

Das Einbringen der Kratzer belief sich auf eine Zeitspanne von 20 min, danach wurden innerhalb von 5 min die Kratzer mikroskopisch ausgewertet (unterkritisches Risswachstum möglich).

Zur Bestimmung der Ausmuschelungswahrscheinlichkeit beim konstanten Kratzen (AW_k -Konstanter Ausmuschelungswiderstand), die als Widerstand gegenüber dem Herauswandern von lateralen Rissen definiert wird, wurden zwanzig Kratzer für verschiedene konstante Normalkräfte in das Material eingebracht. Daraufhin wurden die Kratzer unter dem optischen Mikroskop, in zwei mögliche Kratzergeometrien eingeordnet: a) keine Ausmuschelung oder b) Ausmuschelung (Abbildung 4.3.2-2).

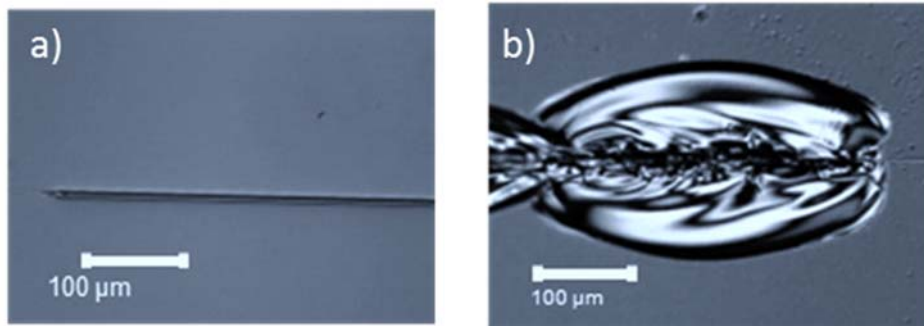


Abbildung 4.3.2-2: Optische Mikroskopie (Auflicht) eines a) ausmuschelungsfreien Kratzers und b) ausgemuskelten Kratzers (R83-S39-1,5-2,5-Glas - poliert).

Für die Ausmuschelung durch Kratzen mit konstanter Kraft wurde eine Auswertung in Anlehnung an die Bestimmung der CR nach Kato et al. [Kato10] gewählt (Abbildung 4.3.2-3).

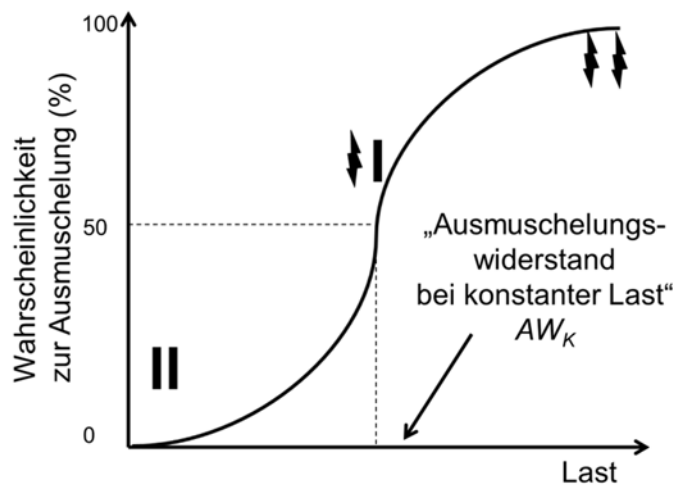


Abbildung 4.3.2-3: Wahrscheinlichkeit der Ausmuschelung über die Normallast. Bestimmung des AW_K -Wertes.

Mit der Erhöhung der Normalkraft steigt die Wahrscheinlichkeit zur Ausmuschelung von 0% (keine Ausmuschelung) auf 100% (immer Ausmuschelung). Die Abbildung 4.3.2-4 illustriert die Ausmuschelungswahrscheinlichkeit anhand Mikroskopaufnahmen der R83-S39-1,5-2,5-Proben, die mit zunehmender Normalkraft gekratzt wurden. Aus der Ausmuschelung bei 50% wird der AW_K -Wert ermittelt.

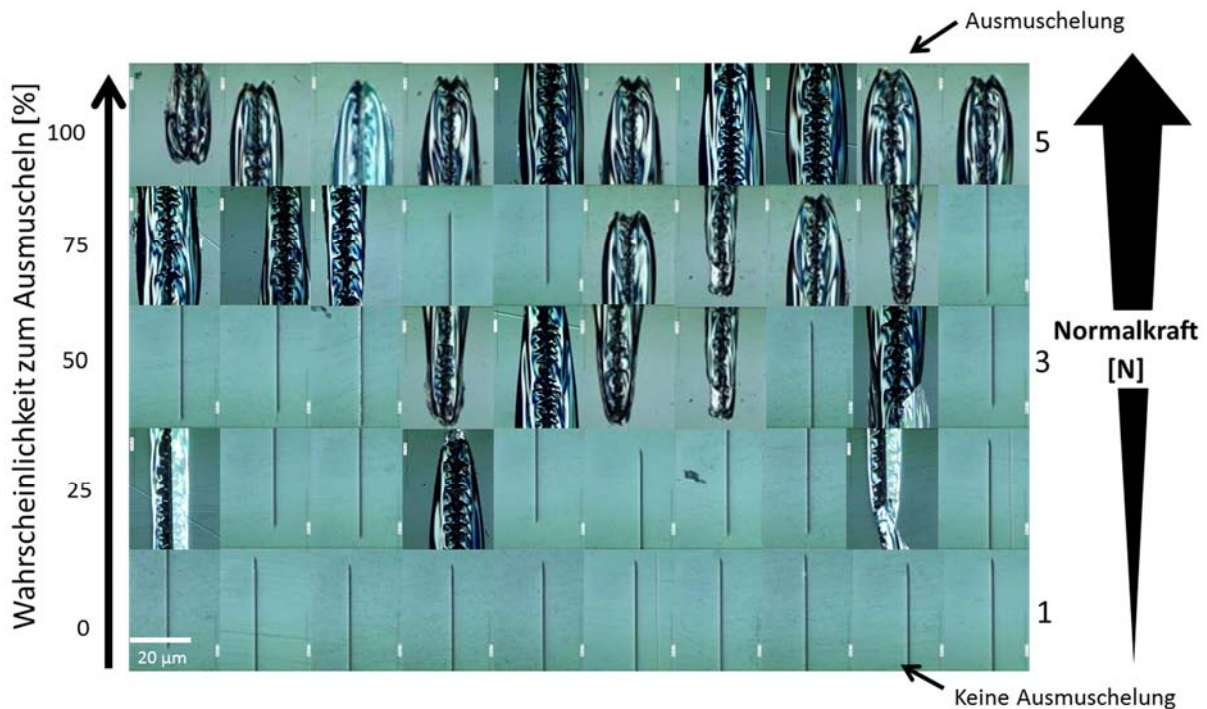


Abbildung 4.3.2-4: Optische Mikroskopie (Auflicht) der Wahrscheinlichkeit zur Ausmuschelung von 20 Kratzern bei unterschiedlicher konstanter Normalkraft (1-5 N) auf der polierte R83-S39-1,5-2,5-Glasoberfläche an Luft.

Die Breite der Kratzer wurde bei einer Belastung von 6 N vermessen und bei den Keramisierungen mit den höchsten Temperaturen (ab 1250 °C/5 min) bei 11 N. Die Art der Vermessung ist in Abbildung 4.3.2-5 gezeigt und findet bei der maximalen Breite des Kratzers, somit in der Mitte, statt.

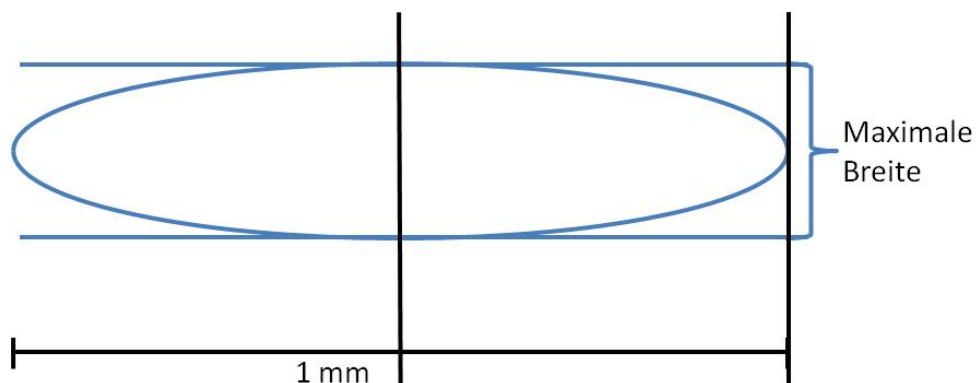


Abbildung 4.3.2-5: Vermessung der maximalen Breite des ausgemuschelten Kratzers.

Der Fehler hierbei bestimmt sich aus der Standardabweichung von 20 Kratzern.

Ab einer Temperatur von 1250 °C steigt die Porosität der Proben stark an. Hierbei wurden nur die Kratzer ausgewertet, die sich entlang der nicht porösen Stellen befinden (siehe Abbildung 4.3.2-6 a)). Kratzer wie in Abbildung 4.3.2-6 b) sind hauptsächlich bei polierten Proben anzutreffen und werden nicht ausgewertet, wobei der Anteil um die 10 % beträgt.

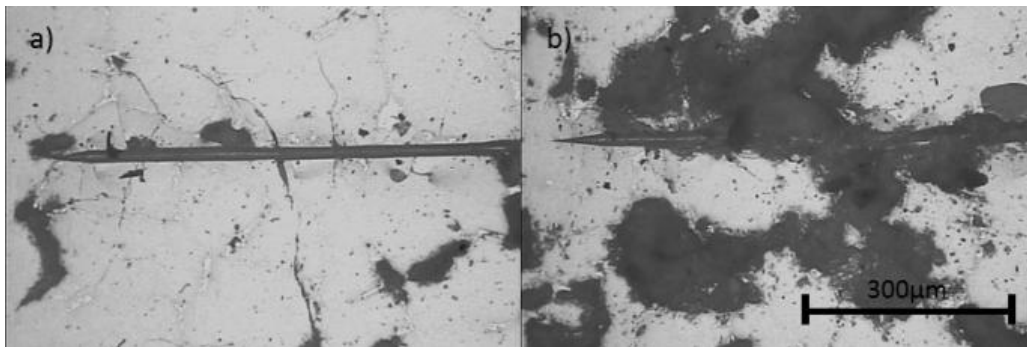


Abbildung 4.3.2-6: Eingebrachte Kratzer in hoch keramisierten Proben (R83-S39-3-5-Zusammensetzung).

4.3.3. Atmosphäreneinstellung

Für beide Aufbauten zur Untersuchung der CR und der AW_k wurde unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) gearbeitet. Der Indenter der Firma Shimadzu befindet sich in einer Glovebox und der Scratchtester (csm-instruments, Schweiz) ist von einem Glovebag umhüllt. Der Gehalt der relativen Feuchtigkeit lag bei beiden Aufbauten, vermessen durch ein Hygrometer, bei $< 5 \%$.

4.3.4. Bestimmung der Risszähigkeit (K_{Ic})

Für die Risszähigkeit wurden die Proben zunächst mit einem Diamantstift angeritzt und dann mittels der Brückenmethode, gezeigt in Abbildung 4.3.4-1, ein Initialriss systematisch eingebracht. Bei der Brückenmethode wird die Probe in eine Vorrichtung eingespannt, in der sich auf der Unterseite ein Brückenelement mit einer definierten Breite befindet. Der Anriss der Probe wird nach unten zeigend in den Aufbau gelegt und befindet sich in der Lücke des Brückenelements. Auf die Oberseite wird mit einem flachen Stempel Druck (6 kN, Haltezeit 10 s) auf die Probe aufgebracht (Abbildung 4.3.4-1).

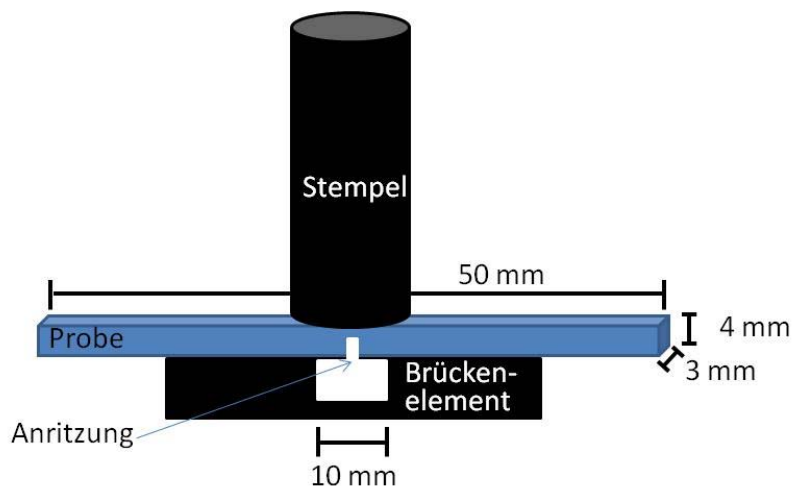


Abbildung 4.3.4-1: Schematischer Aufbau der Brückenmethode.

Anschließend wurde die Probe in einer Vier-Punkt-Biegung gebrochen, wobei die Bruchkraft zwischen 20 und 40 N schwankte. Die Länge des Initialrisses a wurde mit Hilfe eines Mikroskops bestimmt. Es

wurden je nach Bruchverhalten zwischen 5 – 15 Proben ausgewertet. Für K_{IC} gilt nach Gleichung 4.3.4-1 [ASTM-Norm C1421-10]

$$K_{IC} = f\left(\frac{a}{W}\right) \frac{P_{max} \cdot [S_0 - S_L] \cdot 10^{-6}}{B \cdot W^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{3 \cdot \left[\frac{a}{W}\right]^{\frac{1}{2}}}{2 \cdot \left[1 - \frac{a}{W}\right]^{\frac{3}{2}}}, \quad (4.3.4-1)$$

wobei P_{max} = Bruchkraft bei der 4-Punkt-Biegung, S_0 und S_L = Abstand der Stützrollen und Lastrollen des Aufbaus, B = Probenbreite, W = Probenhöhe, a = Länge des Initialrisses.

Alle Prüfungen wurden bei relativen Luftfeuchten zwischen 37,2 % und 46,5 % und Temperaturen zwischen 23,1 °C und 24,9 °C durchgeführt.

4.3.5. Bestimmung der Härte

Die Härte wurde mit einem Vickersindenter bestimmt. Nach dem Eindrücken des Vickersindenters mit quadratischer Grundfläche wurden die Diagonalen des irreversiblen Eindrucks vermessen. Dafür werden zehn Eindrücke durchgeführt. Aus dem arithmetischen Mittelwert der gemessenen Eindruckdiagonalen d und der Eindruckslast P wird die Vickershärte H_V bestimmt (Gleichung 4.3.5-1) [DIN ISO 6507-1].

$$H_V = 0,1891 \frac{P}{d^2} \text{ (GPa)}, \quad (4.3.5-1)$$

Die Untersuchung der Härte wurde an dem MST-Scratchtester der Marke csm-instruments, Schweiz, durchgeführt. Die dabei aufgebrachte Kraft betrug immer 9,81 N, die Lastrate 0,1 mm/min bei einer Haltezeit von 10 s. Die Diagonalen der Vickerseindrücke wurden mittels der Software VK Analyzer [Version 3.1.1.1, Keyence corporation, 2006-2011] ausgemessen. Die Prüfung wurde an polierten Gläsern, Glaskeramiken und an Luft durchgeführt. Die Streuung ergibt sich aus einem Mittelwert von zehn Einzelwerten.

4.3.6. Bestimmung der elastischen Eigenschaften (Elastizitätsmodul und Poissonzahl)

Für die Bestimmung der elastischen Eigenschaften wurde die Echomethode verwendet, welches ein dynamisches und zerstörungsfreies Verfahren ist. Die Proben wurden hierfür planparallel geschnitten. Es wurden Longitudinal- bzw. Transversalwellen im Ultraschallbereich in das Material eingebracht. Die Zeit in der die Ultraschallwellen durch die doppelte Probendicke laufen wird detektiert und ergibt die Geschwindigkeit der lateralen (c_t) sowie transversalen (c_l) Wellen. Daraus ergibt sich die Querkontraktionszahl nach Gleichung 4.3.6-1. Im nächsten Schritt wird der Elastizitätsmodul aus der Dichte der Probe, der transversalen Geschwindigkeit sowie der Poissonzahl berechnet (4.3.6-2).

$$\nu = \frac{\frac{1}{2} - \left(\frac{c_t}{c_l}\right)^2}{1 - \left(\frac{c_t}{c_l}\right)^2}, \quad (4.3.6-1)$$

$$E = 2 \cdot (\rho \cdot c_t^2) \cdot (1 + \nu), \quad (4.3.6-2)$$

wobei ν = Querkontraktionszahl, c_l = Geschwindigkeit der Longitudinalwellen, c_t = Geschwindigkeit der Transversalwellen, ρ = Dichte, E = Elastizitätsmodul.

Die Ultraschallmessungen wurden mit dem Messgerät Krautkramer Branson USD 15 S durchgeführt. Zur Messung der longitudinalen Wellengeschwindigkeit wurde ein Prüfkopf mit 10 MHz und für transversale Wellengeschwindigkeiten ein 4 MHz Prüfkopf verwendet.

4.4. Kalometrische (DSC, DIL), chemische (RFA), röntgenographische (XRD) Analyse

4.4.1. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie wird der Wärmefluss der untersuchten Probe zu einer Referenzprobe während des Aufheiz- und Abkühlprozesses aufgenommen. Hierfür zeigt das Referenzmaterial keine exothermen und endothermen Phasenübergänge in dem zu untersuchenden Temperaturbereich. Für die Messung durchlaufen beide Proben ein definiertes Temperaturprogramm und anhand der gemessenen Temperaturdifferenz können Änderungen in den Proben erfasst werden. Diese Änderungen sind auf der einen Seite exotherme Vorgänge, wie Kristallisation und Umwandlungen zwischen metastabilen (resultierend weniger Freiheitsgrade) und stabilen Phasen, auf der anderen Seite endotherme Änderungen (resultierend mehr Freiheitsgrade), wie das Schmelzen des Probematerials.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an einem Analysegerät der Firma Netzsch gearbeitet. Die Menge der untersuchten Probe belief sich auf 50 mg und die Korngröße betrug 56 µm. Als Tiegelmaterial wurde Platin, als Referenzmaterial Al₂O₃ verwendet und die Versuche fanden an normaler Luftatmosphäre statt. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde der geplanten Keramisierungsgeschwindigkeit von 4 K/min angepasst und die Endtemperatur betrug 1400 °C.

Durch die Anfälligkeit der MAS- und LSP-Glaskeramik zur Kristallisation an der Oberfläche wurde aus der Verschiebung der exothermen Peaks, der DSC-Messungen von Pulvermaterial und dem Bulkmaterial, der Anteil an Oberflächenkristallisation bestimmt. Hierbei wurde ein Bohrkern einer Masse von 110 mg verwendet.

4.4.2. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse dient der Bestimmung der elementaren Zusammensetzung. Hierbei wird die Glas-, Glaskeramikprobe mit polychromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und die dabei entstehende Fluoreszenzstrahlung wird analysiert. Der dabei freiwerdende Energieinhalt ist elementspezifisch.

Die Messungen wurden an einem Gerät der Marke Phillips durchgeführt und es wurden homogene Bereiche des Ausgangsglases bei einer Eindringtiefe von 1-1000 µm in der Probe untersucht. Die Ungenauigkeit betrug hier weniger als 3 % für die Hauptbestandteile und weniger als 15 % für die Nebenbestandteile.

4.4.3. Dilatometrie (DIL)

Das Verfahren der Dilatometrie gehört zu der Thermoanalyse. Es dient der Messung von thermischen Ausdehnungen von Werkstoffen, indem es die Längen- bzw. Volumenänderungen mit der Temperaturänderung detektiert.

Die Ermittlung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde an einem Eigenbau der Firma Schott durchgeführt. Die Messung wurde nach DIN 51045-1 durchgeführt.

4.4.4. Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte erfolgte über das archimedische Prinzip. Hierbei wird die Masse eines Körpers zuerst an Luft und anschließend in Wasser bestimmt. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt den Wert für den Auftrieb, der auf den Körper wirkt, sowie der Gewichtskraft des verdrängten Wassers (Formel 4.4.4-1).

$$\rho = \frac{m_l}{m_l - m_f} \cdot \rho_f + \rho_l \quad , \quad (4.4.4-1)$$

wobei m_l = Masse der Probe in Luft, m_f = Masse der Probe in der Flüssigkeit, ρ_f = Dichte der Flüssigkeit bei Messtemperatur, ρ_l = Dichte der Luft bei Messtemperatur

4.4.5. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie von Pulvern wurde gewählt, um Textureffekte weitgehend zu vermeiden. Durch die Röntgenpulverdiffraktometrie werden Informationen über die Art und Natur der Kristallphasen erhalten. Für die Bestimmung der Kristallitgröße ist ein externer Standard und für die Bestimmung des amorphen Anteils ein interner Standard nötig. Die Kristallitgrößenbestimmung erfolgte mit LaB₆ und CaF₂ wurde zur Bestimmung des amorphen Anteils (20 Ma%) verwendet. Die qualitative und quantitative Analyse wurde mit Hilfe der Rietveldmethode durchgeführt [Riet67, Riet69].

Generell gilt der Zusammenhang für die gebeugte Röntgenstrahlung, dass der detektierte Winkel dem Netzebenenabstand einer Kristallphase entspricht. Konstruktive Interferenz gilt für eine Netzebenenschar, die in Beugungsstellung steht, wenn der Einfallswinkel θ gleich dem Ausfallwinkel ist. Es sind nur diejenigen θ -Winkel möglich, bei denen der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt. Nach der Bragg'schen Gleichung [Brag81] gilt $2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$ mit d_{hkl} als Netzebenenabstand und n als Beugungsordnung und somit, dass der Winkel ein Vielfaches vom Netzebenenabstand ist.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten an einem Diffraktometer (MPD Pro der Firma X'Pert) mit CuK α -Strahlung. Die Spannung betrug 45 kV und der Strom 40 mA. Der Messbereich belief sich in einem 2θ -Bereich von 5° bis 130° und einer Schrittweite von 0,015°.

Die Auswertung mittels Rietveldverfeinerung erfolgte mit der Software Highscore Plus und der COD-Datenbank. Für die Bestimmung der Kristallphasen wurden die in der Tabelle 4.4.5-1 aufgelisteten COD-Codes verwendet.

Tabelle 4.4.5-1: Verwendete COD-Codes für die entstehenden Kristallphasen.

Kristallphase	Code
Cordierit	96-900-5805
Cristobalit	96-901-4437
Indialith	96-900-6272
Mg-HQMK	96-900-5033
Sapphirin	96-901-3491
Sillimanit	96-900-0714
Spinell	96-900-2071
Srilankit	96-901-0850
Lithiumdisilikat	96-200-3028

4.4.6. Vier-Kreis-Diffraktometrie

Mit Hilfe des 4-Kreis-Goniometers kann durch die Änderung des 2θ -Winkels eines ausgewählten Kristallphasenreflexes eine röntgenographische Spannungsanalyse der Materialoberfläche durchgeführt werden (RS-XRD) [Hauc97]. Allgemein ändert sich durch Spannung der Abstand der Gitterebenen d im Vergleich zum unverspannten Gitter d_0 . Die Gitterverformung (Druck und Zug) wirkt sich auf den bei der XRD-Messung detektierten Beugungswinkel aus (Abbildung 4.4.6-1) [Bach95, Pint07].

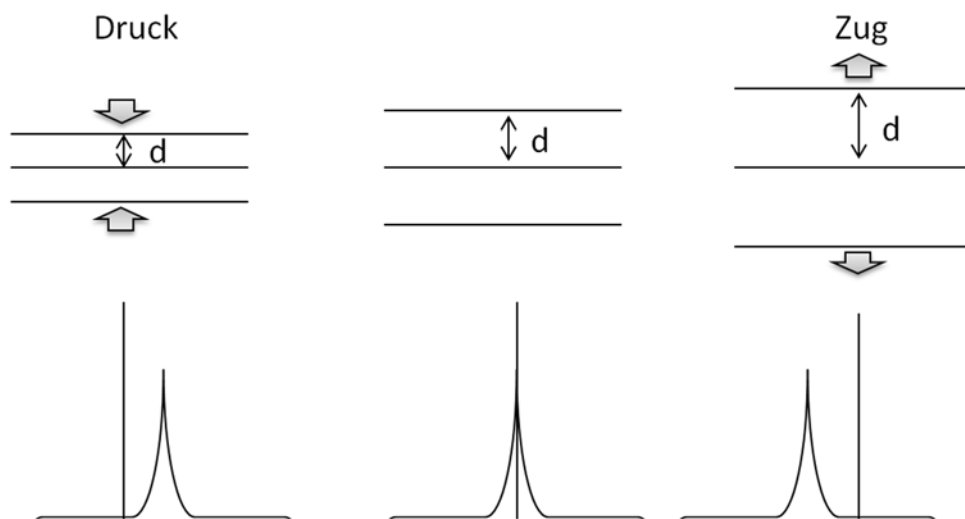


Abbildung 4.4.6-1: Änderung des Netzebenenabstands (d_{hkl}) sowie Verschiebung der Reflexlage durch Gitterverformung.

Die daraus resultierende Gitterdehnung berechnet sich aus [Pint07]

$$\epsilon_{\varphi,\psi} = \frac{d_{\varphi,\psi} - d_0}{d_0} = -\cot\theta_0(\theta_\psi - \theta_0), \quad (4.4.5-1)$$

wobei $\epsilon_{\varphi,\psi}$ = Gitterverspannung/Verschiebungstensor (gemessen in der Probenrichtung definiert durch den Azimutalwinkel φ und dem Polwinkel ψ), d = verspannter Netzebenenabstand, d_0 =

unverspannter Netzebenenabstand, θ = Beugungswinkel, verspannter Zustand; θ_0 = Beugungswinkel, unverspannter Zustand.

Die Messrichtungen und die Messwinkel sind in der folgenden Abbildung 4.4.6-2 gezeigt [Pint07].

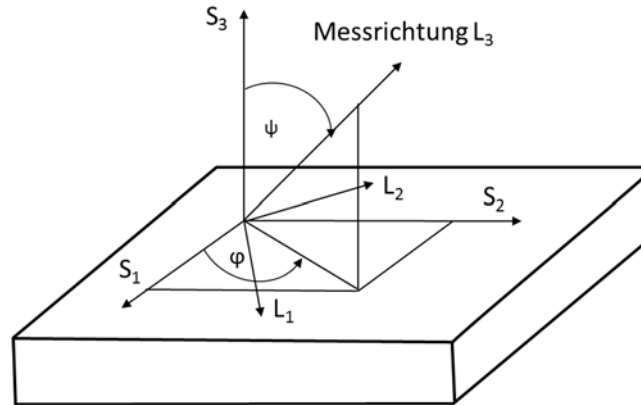


Abbildung 4.4.6-2: Messrichtungen bei der Vier-Kreis-Diffraktometrie.

Generell ergeben höhere θ -Winkel eine größere d -Änderung. Bei der Messung einer polykristallinen Probe wird der einfallende Röntgenstrahl von vielen Kristallen an den entsprechenden Netzebenen reflektiert. Die Orientierung der Gitterebenen wird durch die Winkel Ψ und ϕ festgelegt. Weiterhin werden anstatt der makroskopischen elastischen Konstanten die röntgenographischen Elastizitätskonstanten (REK) s_1 und $\frac{1}{2} s_2$ zur Materialcharakterisierung und Berechnung verwendet. Diese sind in der Gleichung 4.4.5-2 gezeigt:

$$s_1 = -\frac{\nu}{E} = \frac{2s_0(s_{11} + 2s_{12}) + 5s_{12}s_{44}}{6s_0 + 5s_{44}} \quad (4.4.5-2)$$

$$\frac{1}{2} s_2 = \frac{1 + \nu}{E} = \frac{5(s_{11} - s_{12})s_{44}}{6s_0 + 5s_{44}}$$

$$s_0 = s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2} s_{44}$$

wobei bei s_{ij} i für die Richtung in x- und j für die Richtung in y-Achse steht.

Aus der Verknüpfung der Netzebenenendehnung und durch die in drei Dimensionen wirkende Spannung ergibt sich die Grundgleichung der Spannungsanalyse via Röntgenmessung [Hauc97].

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} s_2 [\sigma_{11} \cos^2 \phi \sin^2 \psi + \sigma_{22} \sin^2 \phi \sin^2 \psi + \sigma_{33} \cos^2 \psi]$$

$$+ \sigma_{12} \sin 2\phi \sin^2 \psi + \sigma_{13} \cos 2\phi \sin 2\psi + \sigma_{23} \sin \phi \sin 2\psi \quad (4.4.5-3)$$

$$+ s_1 [\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}],$$

wobei bei σ_{ij} i für die Richtung in x- und j für die Richtung in y-Achse steht.

Für die Messung werden verschiedene, positive und negative, Winkel für Ψ eingestellt (Ψ -Modus) und der θ - Beugungswinkel detektiert.

Die Auswertung fand mit dem Programm „X’Pert Stress“ (Version 2.0, Panalytical B.V.) statt. Hierbei wird angenommen, dass durch die niedrige Eindringtiefe des Röntgenstrahles ein oberflächenparalleler und zweiachsiger Zustand herrscht. Der zweiachsige Zustand impliziert ebenfalls, dass bei der Abkühlung die Probe sich gleichmäßig zusammenzieht. Eine weitere Annahme ist die homogene Verteilung der Kristalle im Material und dass keine Vorzugsrichtung der Kristalle herrscht. Die REK-Werte werden für den jeweiligen Keramisierungszustand aus der Poissonzahl und dem Elastizitätsmodul berechnet. Der Untergrund wird linear abgezogen und die Lorenz-Polarisation sowie die $K\alpha_2$ -Korrektur durchgeführt.

Der Ψ -Winkel wurde von -60° bis $+60^\circ$ in Schritten von 9° abgefahren. Gemessen wird bei einem θ -Winkel von 65° , welcher der höchste Hauptreflex der beiden Hauptphasen Spinell und Sapphirin ist. Es wurden jeweils 2° vor und nach dem 65° -Winkel detektiert. Der ϕ -Winkel wird jeweils auf den Positionen 0, 45 und 90° für variierende Ψ -Winkel detektiert.

Die Vier-Kreis-Goniometermessungen wurden an einem Gerät 794 der Firma X-Pert mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Die Spannung betrug 45 kV und der Strom 40 mA. Die Probengröße betrug 200 mm x 300 mm x 3 mm. Es wurde ein Punktfokus von 2 mm x 2 mm eingestellt, durch die Verkipfung ist ein Linienfokus von Nachteil. Die Messtiefe wurde mit dem Programm AdsorbX (Version 3.2, Bruker AXS, 2012) anhand der Zusammensetzung und Dichte des Materials, sowie der Wellenlänge der Strahlung auf 92 μm bestimmt. Diese stimmt mit der Tiefe überein, die bei der Ausmuschelung durch die lateralen Risse erzielt wird, siehe in Abbildung 2.4-3.

4.4.7. Rasterelektronenmikroskop

Bei der Rasterelektronenmikroskopie fährt ein Elektronenstrahl zeilenweise über den zu untersuchenden Abschnitt. Hierbei gibt es zwei Arten der Abbildung. Zum einen die SE-Abbildung, wobei über Sekundärelektronen die Oberflächentopographie detektiert wird oder zum anderen die BSE-Abbildung, wobei über die rückgestreuten Elektronen Informationen über den Materialkontrast durch den Ordnungszahlunterschied erhalten werden. Limitiert wird die Vergrößerung durch die Beschleunigungsspannung und den Abstand des Detektors zur Probe.

Die Aufnahmen wurden mittels einer Detektoreinstellung aus Inlense und SE an einem Gerät LEO5050 der Firma Zeis durchgeführt. Die Proben zur Untersuchung der Kristalle wurden gebrochen, 10 sec. mit einer Lösung aus 2% HF und 10% H_2SO_4 im Verhältnis von 1 zu 1 geätzt und anschließend mit einer 4,5 nm dicken Pt/Pd-Schicht beschichtet.

Die Proben zur Untersuchung des Risswachstums wurden nicht geätzt, um den Rissverlauf nicht zu beeinflussen, sondern nur besputtert und in einem Winkel zwischen 45° und 60° untersucht. Für die untersuchten Proben, unter inerter Atmosphäre (Stickstoff), wurden die Proben noch in dem Glovebag gebrochen und dann erst aus dem Glovebag genommen und im REM untersucht.

Weiterhin wurden Focused-Ion-beam-(FIB)-Präparation durchgeführt, um durch eine verminderte mechanische Einwirkung im Vergleich zum Brechen der Proben das Risswachstum unterhalb der Oberfläche erfassen zu können. Hierbei war die Ga-Ionenenergie bei 30 keV. Der Strom wurde niedrig gewählt, bei 50-200 pA, welches einem feinen Polieren nahekommt.

4.4.8. Rauheitsmessung

Der arithmetische Mittenrauwert, genormt nach DIN EN ISO 4287:2010, wird nach $R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx$ bestimmt, wobei l die Länge der vermessenen Strecke darstellt.

Folgende Abbildung 4.4.8-1 stellt den Rauigkeitswert R_a schematisch dar.

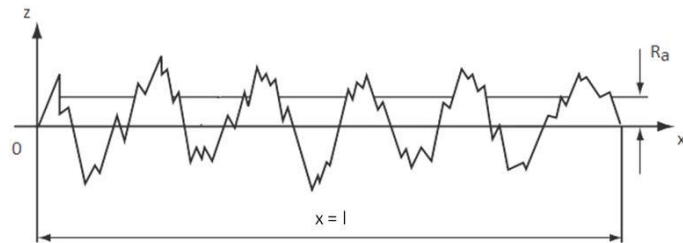


Abbildung 4.4.8-1: Schematische Darstellung des Rauheitswertes.

5. Ergebnisse

5.1. Gefügeentwicklung

Zur Untersuchung des Anteils an Oberflächenkristallisation [RayC96] der feuerpolierten Oberfläche wurden DSC-Messungen von einem Festkörpersplitter und Pulvermaterial durchgeführt. Die größere Oberfläche des Pulvers führt zu einer Keramisierung bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zum Splitter, wenn eine Kristallisation an der Oberfläche initiiert wird. Zur Abschätzung des Gesamtanteils an Oberflächenkristallisation im Material wurden die Zusammensetzung ohne Keimbildneranteil (R83-S39-0-0) geschmolzen und hiervon ein Splitter sowie Pulvermaterial mit der DSC vermessen. In Abbildung 5.1-1 ist die DSC-Messung des MAS-Glases ohne Keimbildner aufgetragen. Neben einer Peakaufspaltung, welche auf zwei unterschiedliche Oberflächenkristallisationsprozesse schließen lässt, beträgt die Differenz zwischen den exothermen Peaks vom Splitter (schwarze Kurve) und Pulver (rote Kurve) 75 K.

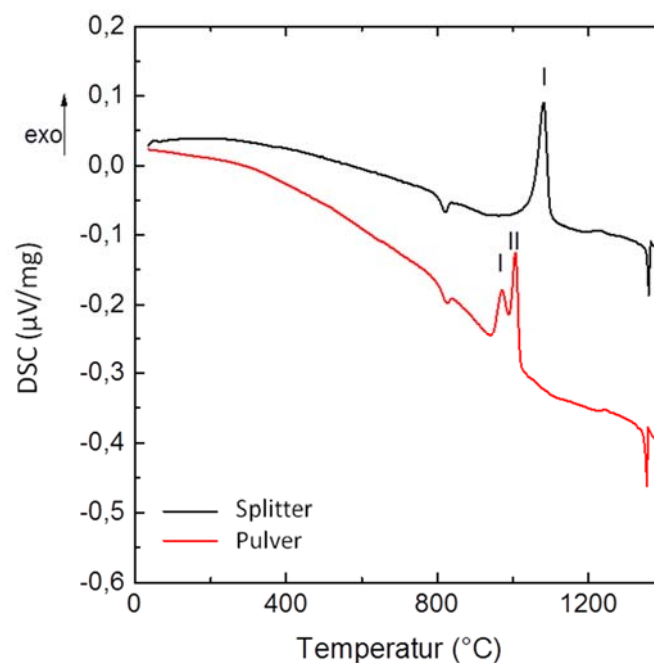


Abbildung 5.1-1: DSC-Messungen eines Splitters (schwarz) und des Pulvermaterials (rot) des R83-S39-0-0-Glases.

Die Differenz der Spitzentemperatur bei der Probe mit niedrigem und hohem Keimbildneranteil ist in Tabelle 5.1-1 dargestellt. Wie aus dem nächsten Kapitel 5.1 deutlich wird, findet bei der ersten Spitzentemperatur die Entstehung von Spinell Kristallen und bei der zweiten die Entstehung von Sapphirin Kristallen statt.

Tabelle 5.1-1: DSC-Messungen des Splitters und Pulvers des MAS-Glases mit unterschiedlichen Keimbildneranteilen.

Proben		T_g (°C)	T_i (°C)	T_{II} (°C)	ΔT (K)
R83-S39-0-0	Splitter	812	1081		75
	Pulver	815	970	1006	
R83-S39-1,5-2,5	Splitter	798	1025		34
	Pulver	797	990		
R83-S39-3-5	Splitter	789	992		15
	Pulver	791	977		

Die Oberflächenkristallisation der R83-S39-0-0-Proben ohne Keimbildner wurde unter dem REM untersucht (Abbildung 5.1-2).

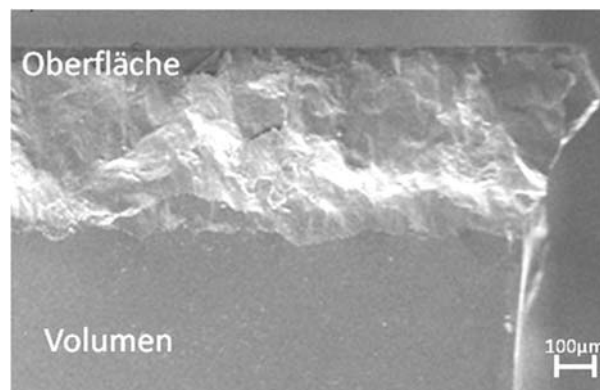


Abbildung 5.1-2: Querschnitt unter dem REM der R83-S39-0-0-Glaskeramik (Probe gebrochen, senkrecht zur Oberfläche und mit Pt/Pd besputtert- Detektoreinstellung Inlense/SE).

In der REM-Aufnahme ist eindeutig eine Oberflächenzone zu erkennen, welche auf eine Oberflächenkristallisation des MAS-Materials hinweist. Ebenfalls wird in der REM-Aufnahme der Unterschied im Bruchverhalten deutlich, wobei das glasige Innere glatt und die ca. 300 µm dicke kristalline Oberfläche ungleichmäßig bricht. Die auf der Oberfläche zu sehenden Kristalle wurden mittels REM-Aufnahmen detaillierter untersucht und sind in Abbildung 5.1-3 zu sehen.

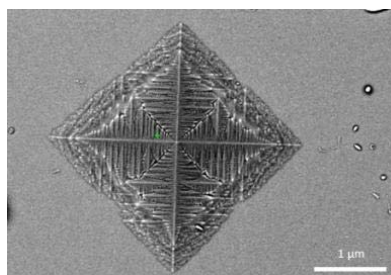


Abbildung 5.1-3: REM-Aufnahme der Oberflächenkristalle der R83-S39-3-5- Glaskeramik (mit Gold besputtert, REM-SE Detektor).

Anhand von XRD- und EDX-Messungen wurde die Oberflächenzone als reiner Spinell identifiziert. Ferner wird angenommen, dass diese spontane Kristallisation keine weitreichenden Verspannungen hervorruft.

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 5.1-4 die homogene Kristallverteilung von der Oberfläche der R83-S39-1,5-2,5- und R83-S39-3-5- Zusammensetzung darstellt.

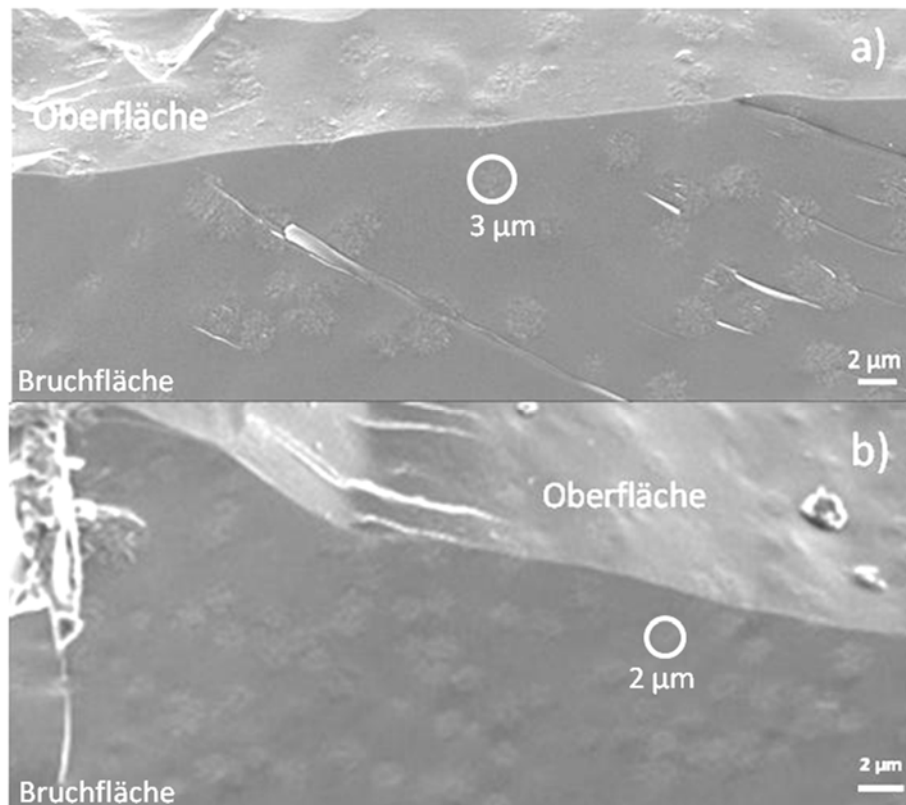


Abbildung 5.1-4: Homogene Verteilung der Kristalle an der Oberfläche der a) R83-S39-1,5-2,5- und b) R83-S39-3-5-Glaskeramik (Probe senkrecht zur Oberfläche gebrochen, geätzt und mit Pt/Pd besputtert- Detektoreinstellung Inlense/SE).

Zusammengefasst ist festzustellen, dass die Zugabe der Keimbildner die Oberflächenkristallisation zum einen minimiert und zusätzlich die Kristallisationstemperatur zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, siehe Tabelle 5.1-1.

Mikrostrukturelle Entwicklung der Glaskeramiken

Die Auswertung der Kristallphasen und –anteile via Rietveld gestaltet sich durch das Auftreten von verschiedenen Kristallphasen schwieriger. Hierbei kommt es zur Überlagerung von Reflexen, bspw. Spinell und Sapphirin ($2\theta = 65^\circ$) oder Cordierit und Sapphirin ($2\theta = 28,5^\circ$). Somit konnte nicht in allen Fällen eine eindeutige Zuordnung der Reflexe vorgenommen werden.

Anhand der Suche in der COD-Datenbank (Crystallography Open Database) sollte Periklas in einem großen Anteil vorhanden sein. In der Literatur ist die Ausbildung dieser Phase in dem untersuchten System aber nicht bekannt. Deshalb wird ein Teil der Reflexintensität nicht komplett abgedeckt.

Vermutet wird die Ausbildung einer Übergangsstruktur des monoklinen Sapphirins, die nicht präzise mit der Rietveldverfeinerung aufgelöst werden kann. Die Phase wurde mithilfe der Strukturdaten von Moore [Moor69] simuliert. Bei hohen Temperaturen, bei denen sich Sapphirin als Hauptphase ausgebildet hat, ist die Verfeinerung einfacher. Durch Einwaagen mit Reisstärke sollte weiterhin festgestellt werden, ob es eine Vorzugsrichtung der Spinellkristalle gibt. Hierzu wurde eine bei 1000 °C/5 min keramisierten R83-S39-3-5-Probe verwendet, die einmal ohne und mit 20 Ma% Reisstärke eingewogen wurde. Es konnte festgestellt werden, dass das Verhältnis der Hauptreflexe zueinander identisch ist. Somit kann eine Vorzugsrichtung ausgeschlossen werden. Weiterhin liegt der Mg-HQMK-Reflex nicht bei $26,7^\circ 2\theta$. Dies wird durch den Einbau von Fremdionen (Mg) erklärt, wodurch der Mg-HQMK schließlich bei $26,3^\circ$ liegt [Hung06].

Die beiden MAS-Zusammensetzungen mit Keimbildnern wurden dem gleichen Keramisierungsprogramm unterzogen und die Kristallphasen und Massenanteile bestimmt (Abbildung 5.1-5 und Abbildung 5.1-6).

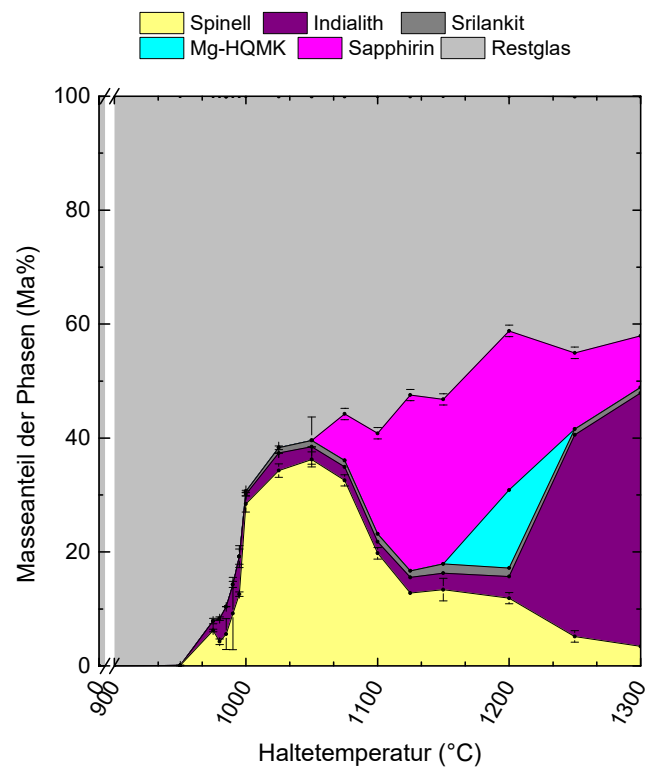


Abbildung 5.1-5: Massenanteil der verschiedenen Kristallphasen über der Haltetemperatur für R83-S39-1,5-2,5.

Unterhalb T_g von 760 °C findet keine Kristallisation statt. Ab einer Keramisierung von 950 °C/5 min, bilden sich die ersten Spinell- und Indialithkristalle aus. Srilankit bildet sich bei 1000 °C/5 min aus den Keimbildnern und ist in einem Anteil von 2-3 Ma% bis zu einer Keramisierung von 1300 °C/5 min vorhanden. Ab einer Keramisierung von 1075 °C/5 min bildet sich Sapphirin aus, wobei der

Spinellanteil mit höher werdendem Sapphirinanteil langsam zu sinken anfängt. Bei 1200 °C/5 min entsteht sprunghaft Mg-HQMK mit 23 Ma% und verschwindet bei 1250 °C/5 min wieder. Mit der Keramisierung von 1250 °C/5 min bildet sich verstärkt Indialith auf Kosten von Sapphirin und dem verbliebenen Spinell aus.

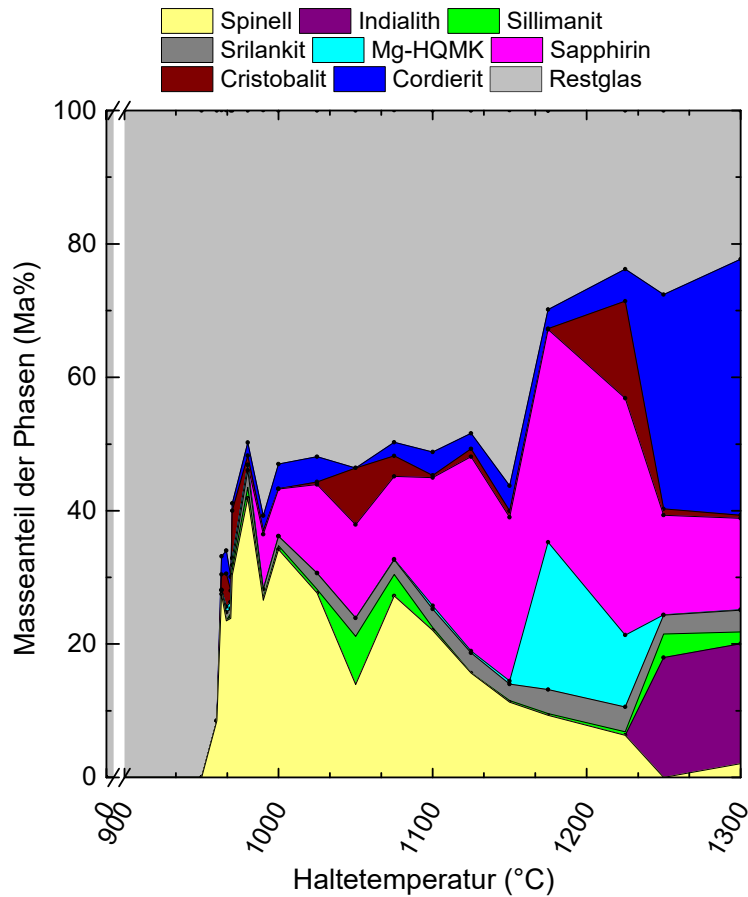


Abbildung 5.1-6: Massenanteil der verschiedenen Kristallphasen über der Haltetemperatur für R83-S39-3-5.

Unterhalb T_g von 780 °C findet keine Kristallisation statt. Bei einer Keramisierung von 950 °C/5 min bilden sich die ersten Spinellkristalle aus. Weiterhin verläuft die Entwicklung von Sapphirin und Indialith bei ähnlichen Keramisierungsprogrammen. Im Gegensatz dazu entstehen bei höherem Keimbildneranteil zusätzliche Phasen wie Sillimanit, Cristobalit und Cordierit. Zudem findet bei einer Haltetemperatur von 1200 °C bei beiden Zusammensetzungen eine ausgeprägte Bildung von Mg-HQMK statt, siehe detaillierte REM-Aufnahmen in Abbildung 5.1-7.

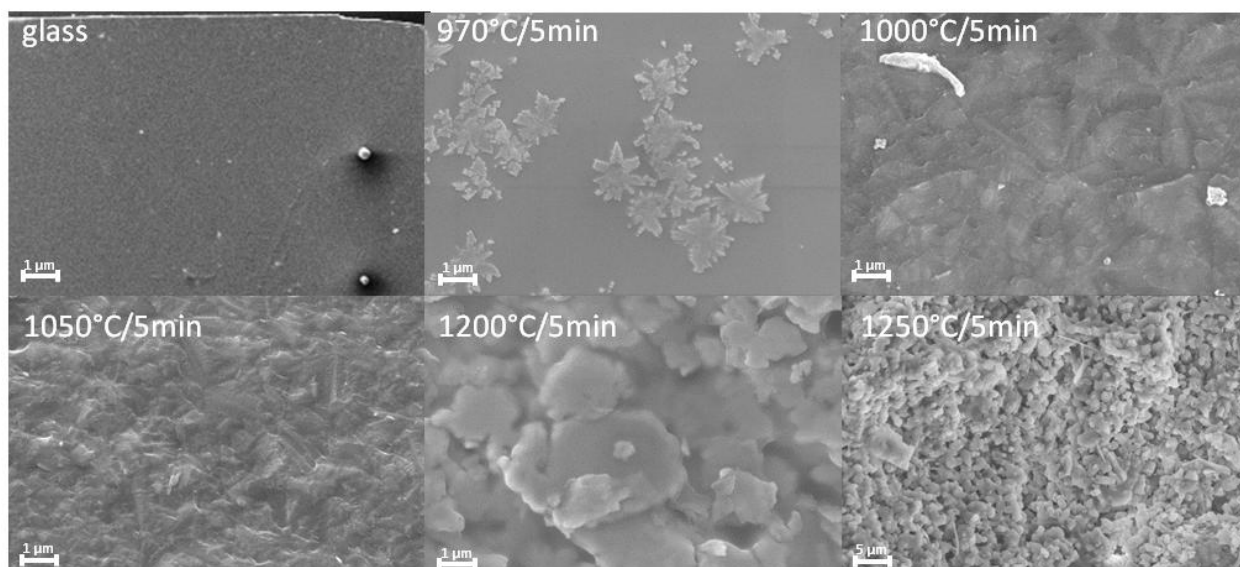


Abbildung 5.1-7: Gefügeentwicklung der R83-S39-3-5-Glaskeramik (geätzt mit 2% HF, 10% H₂SO₄ 1:1 und besputtert mit Pt/Pd - Detektoreinstellung Intense/SE).

In der REM-Aufnahme der Bruchfläche senkrecht zur Oberfläche des Ausgangsglases sind keine Kristalle zu erkennen. Im ersten Keramisierungsschritt bei 970 °C/5 min sind sternförmige Kristalle zu sehen. Als Hauptkristallphase wurde Spinell anhand der Rietveldmethode bestimmt, welches somit eine dendritische Form besitzen sollte. Bei einer Keramisierung von 1000 °C/5 min haben sich noch 7 Ma% Sapphirin zusätzlich ausgebildet, was anhand des REM-Bildes nicht zu unterscheiden ist. Sichtbar sind aber das Wachstum sowie der vollständige Kontakt der Kristalle bei einem Massenanteil der Kristallphasen von 47 Ma% (1000 °C/5 min). Bei einer Keramisierung von 1200 °C/5 min ist der Massenanteil der Kristallphasen auf 76 Ma% gestiegen und es sind ebenso deutliche Veränderungen im REM-Bild zu erkennen. Als Hauptkristallphase ist Sapphirin vorhanden, welches eine plättchenartige Kristallform aufweist. Bei einer Keramisierung von 1250 °C/5 min entstehen zusätzlich zum Sapphirin noch Indialith und Cordierit, welche im REM-Bild auch unterscheidenbar sind. Die hauptsächlich vorhandenen und zu sehenden plattenförmigen Kristalle sind Sapphirin-Kristalle und die länglichen Kristalle sind auf die Ausbildung von Indialith- oder Cordierit-Kristallen zurückzuführen. Die Erscheinungsformen der Kristalle in der Literatur, siehe Abbildung 2.2.1-8, decken sich nicht vollkommen mit den hier abgebildeten Kristallformen. Spinell wird sphärisch in der Literatur vorgefunden [Pick08]. Wohingegen die länglich wachsenden Kristalle in der Literatur ebenso als Cordierit identifiziert wurden [Bas85].

Oberhalb einer Keramisierungstemperatur von 1200 °C wird die MAS-Glaskeramik für beide Zusammensetzungen mikroporös (Abbildung 5.1-8).



Abbildung 5.1-8: Zunahme der Porosität bei einer Keramisierung oberhalb von 1225 °C (links: unpolierte Probe; rechts: polierte Probe).

Für die Lithiumdisilikatglaskeramik wurden ebenfalls DSC-Messungen an Festkörpersplitter und Pulvermaterial durchgeführt. Der Unterschied in der Temperatur der exothermen Peaks liegt bei 1 K und somit im Fehlerbereich der Messung. Die geringe Differenz deutet darauf hin, dass der Anteil an Oberflächenkristallisation gering ist.

Für die Vergleichsglaskeramik wird der in Abbildung 5.1-9 gezeigte Verlauf der Kristallphasenentwicklung erhalten.

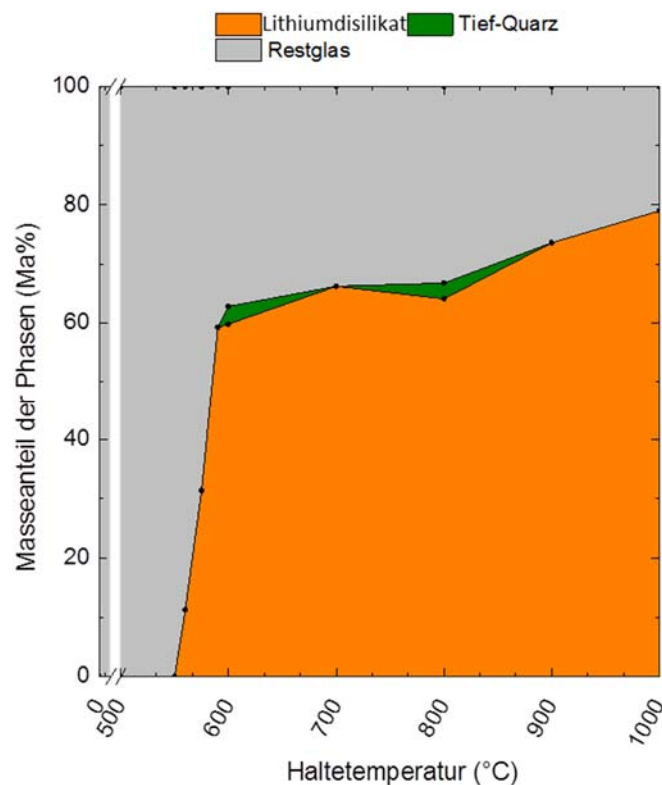


Abbildung 5.1-9: Massenanteil der verschiedenen Kristallphasen über der Haltetemperatur für LSP.

Für die Lithiumdisilikatzusammensetzung liegt T_g bei 470 °C. Ab einer Keramisierung von 550 °C/5 min bilden sich die ersten $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristalle aus. In einem Intervall der Keramisierung

zwischen 590 °C/5 min und 900 °C/5 min entsteht ein geringer Anteil von weniger als 1 Ma% reiner Quarz.

Die minimale Änderung der Lithiumdisilikatkristallitgröße ist in Tabelle 5.6-1 gezeigt.

Des Weiteren soll vergleichend zur Kristallphasenentwicklung im MAS-System ein Blick auf die Änderung der Kristallform im LSP-System gelegt werden. Die dazugehörigen REM-Abbildungen (Abbildung 5.1-10) zeigen ein gleichförmiges kristallisiertes Volumen.

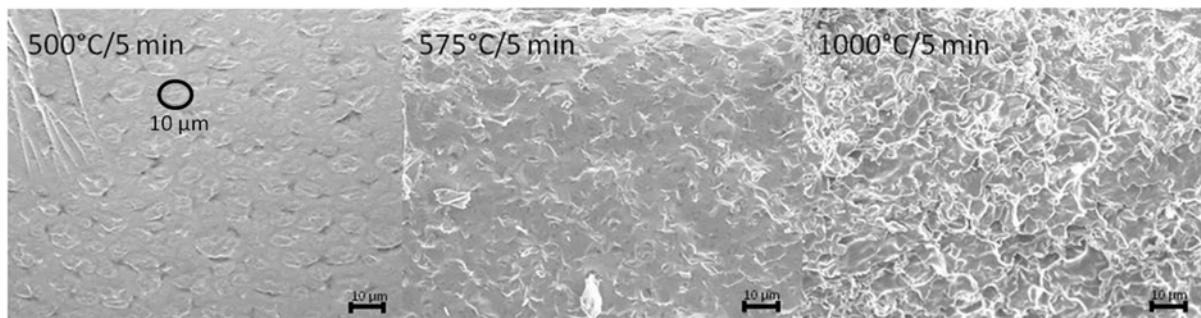


Abbildung 5.1-10: Gefügeentwicklung für LSP (mit 2% HF, 10% H₂SO₄ 1:1 geätzt und Pt/Pd besputtert) - Detektoreinstellung Inlense/SE.

Zudem ist von Interesse, welche Kristalle sich in welchem Verhältnis zueinander ausbilden bei der Annahme einer vollständigen Kristallisation. Diesbezüglich wurde eine Keramisierung bei 1300 °C/50 h an dem R83-S39-3-5-Glas durchgeführt. Bei der 50 h Keramisierung bleibt der gesamte Kristallphasenanteil nahezu unverändert bei ungefähr 80 Ma% im Vergleich zu 1300 °C/5 min und die Verhältnisse der Kristallphasen ändern sich ebenso kaum (Tabelle 5.1-2).

Tabelle 5.1-2: Vergleich der Kristallphasenverhältnisse bei einer Keramisierung von 1300 °C/5 min und 1300 °C/50 h für die R83-S39-3-5-Glaskeramik.

Keramisierung	Spinell	Sillimanit	Srilankit	Mg-HQMK	Sapphirin	Cristobalit	Cordierit	Indialith
1300 °C/5 min	2,7	2,3	4,2	0,1	17,6	0,6	49,4	23,1
1300 °C/50 h	7,3	2,2	3,8	0	12,5	0	58,9	15,4

5.2. Kristallphasenanteil und –art

In Abbildung 5.2-1 ist die Wahrscheinlichkeit zur Ausmuschelung in Abhängigkeit von der Belastung beim Kratzen für das MAS-Grünglas und zwei Glaskeramiken mit mittlerem Kristallphasenanteil von 43,7 Ma% (1125 °C/5 min) und 51,6 Ma% (1150 °C/5 min) aufgetragen.

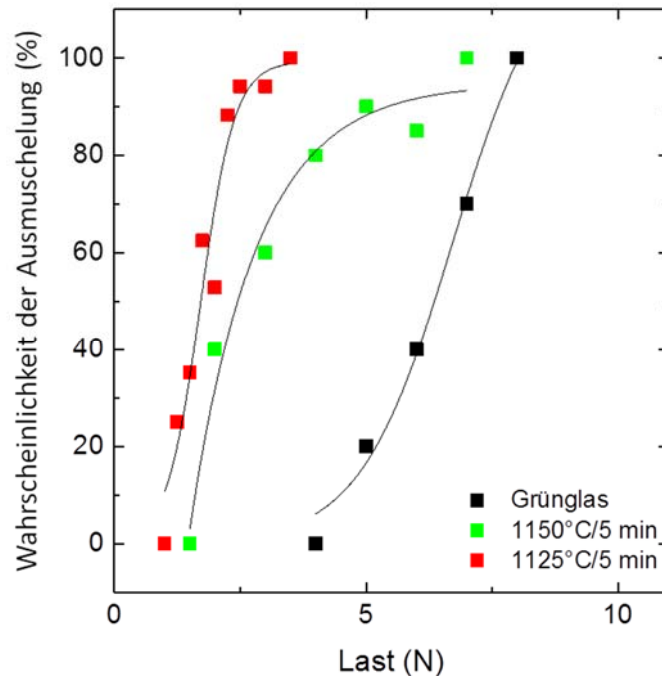


Abbildung 5.2-1: Wahrscheinlichkeit der Ausmuschelung über die Kratzbelastung für die R83-S39-3-5-Glaskeramik- sigmoidale Funktion (Weibull) unpoliert an normaler Atmosphäre.

Das Ausgangsglas muschelt bei höheren Kräften aus, wohingegen bei mittlerem Kristallphasenanteil die Kurve zu niedrigeren Kraftwerten verschoben ist. Bei der Keramisierung mit der höchsten Temperatur (1200 °C/5 min) liegt der AW_K -Wert sprunghaft oberhalb 11 N und ist somit (mit dem verwendeten Equipment) nicht auswertbar. Somit wird hier gezeigt, dass die Wahrscheinlichkeit der Ausmuschelung von der Gefügeentwicklung abhängig ist. Im Grünglas liegt der AW_K bei 5 N, während die Ausbildung von Kristallen zu einer leichten Verringerung des Wertes führt. Die AW_K - Werte der R83-S39-1,5-2,5- und R83-S39-3-5-Glaskeramik werden in Abbildung 5.2-2 dargestellt.

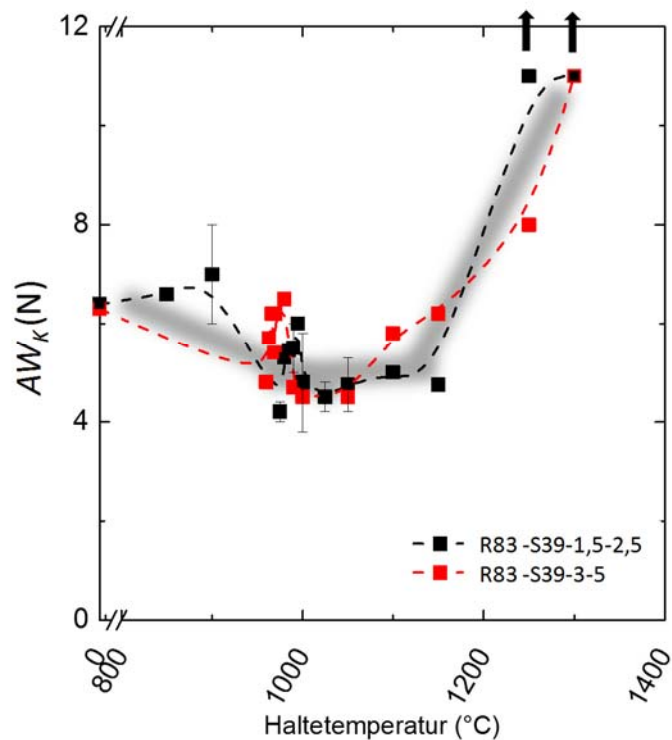


Abbildung 5.2-2: Verlauf des AW_K -Werts über die Keramikisierungstemperatur für das R83-S39-1,5-2,5- und R83-S39-3-5-System (poliert).

Im Falle der R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik wird bei einer Keramikisierung von 960 °C/5 min das Material empfindlicher gegenüber Ausmuschelung – der AW_K -Wert sinkt von 7 N auf 4,2 N. Er bleibt dann bei mittlerer Keramikisierung (970 °C-1175 °C/5 min) im Rahmen der Ungenauigkeit nahezu konstant. Ab dann steigt der AW_K -Wert zu Werten oberhalb von 11 N, welches außerhalb des Messbereichs liegt. Weiterhin wurde eine weitere Messreihe mit den gleichen Keramikisierungen exemplarisch zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit sowohl in der XRD-Messung als auch in dem AW_K -Wert durchgeführt. Die Streuung liegt bei max. 2 N.

Der Verlauf der R83-S39-3-5-Zusammensetzung ist vergleichbar. Jedoch ist ein Abfall im AW_K -Wert bei einer Keramikisierung von 960 °C/5 min nicht erkennbar wie bei der Messung mit dem niedrigen Keimbildneranteil. Bei mittleren Keramikisierungen schwankt der AW_K -Wert zwischen 4,2 N und 6,1 N. Der Anstieg im AW_K -Wert ab einer Keramikisierung von 1100 °C/5 min ist geringer als bei der Messung an der Probe mit niedrigerem Keimbildneranteil.

Für die Lithiumdisilikatglaskeramik ist in Abbildung 5.2-3 der Einfluss der Keramikisierung auf die Ausmuschelung veranschaulicht.

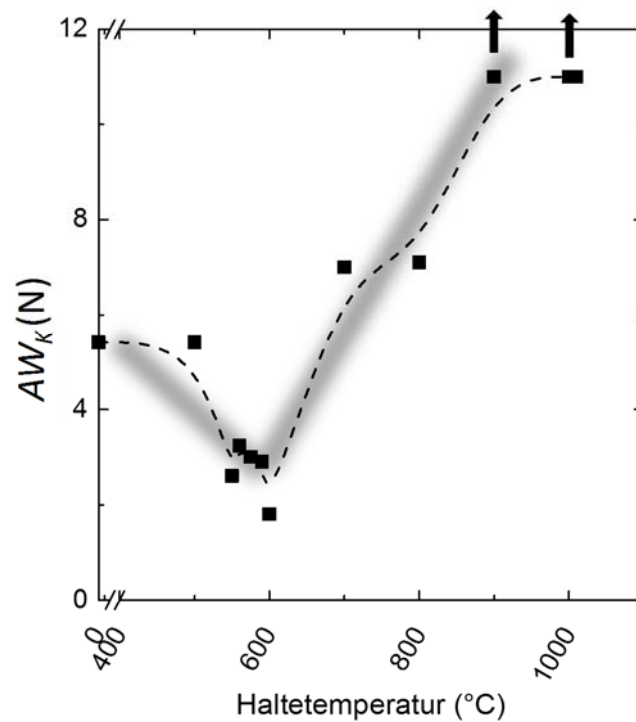


Abbildung 5.2-3: Verlauf des AW_K -Werts über die Keramisierungstemperatur für LSP.

Die LSP-Glaskeramik zeigt den gleichen Trend. Zuerst die Minimierung des AW_K -Wertes bei einer Keramisierung oberhalb T_g dann den Anstieg ab 700 °C/5 min und den Sprung auf über 11 N bei einer Keramisierung von 900 °C/5 min.

Die Entwicklung der Breite der Kratzer ist anhand der optischen Mikroskopie in der nachfolgenden Abbildung 5.2-4 für die polierten Proben der R83-S39-3-5-Zusammensetzung gezeigt. Die Abbildungen wurden jeweils bei Kratzerbreiten von Kratzern, die mit einer Last von 6 N entstanden sind, aufgenommen.

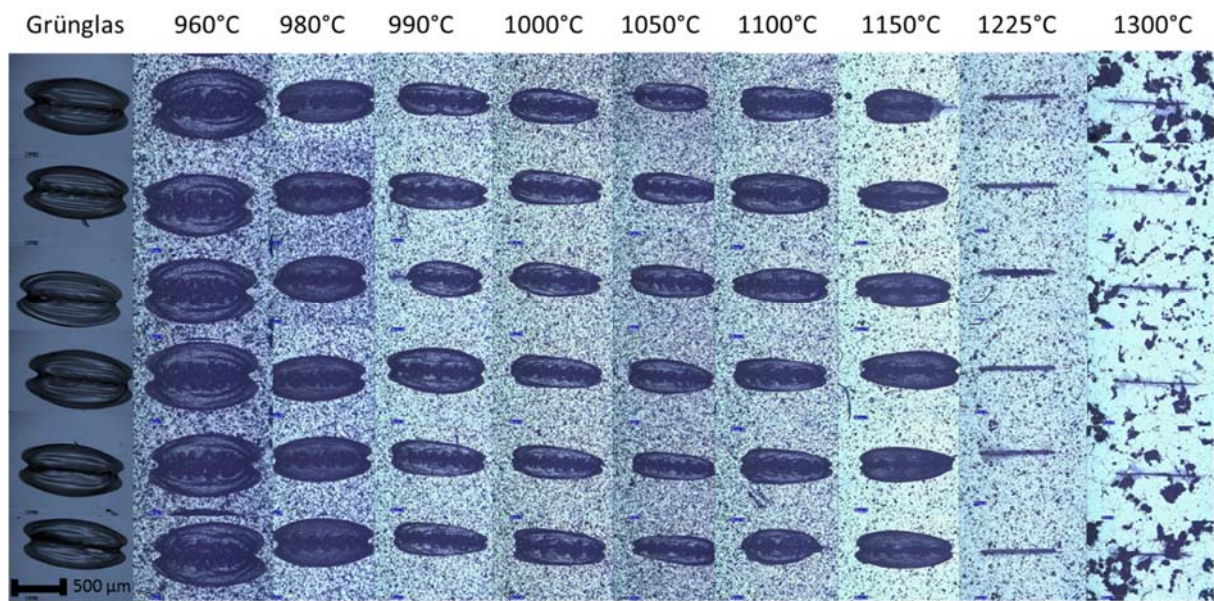


Abbildung 5.2-4: Optische Mikroskopaufnahmen der Kratzer bei 6 N für das Ausgangsglas und der keramisierten R83-S39-3-5-Proben (polierte Oberfläche).

Es wird deutlich, dass mit der ersten durchgeführten Keramisierung oberhalb von T_g die Kratzerbreite im Vergleich zur Kratzerbreite vom Ausgangsglas zunimmt. Daraufhin nimmt die Breite ab und behält einen nahezu konstanten Wert. Ab einer Keramisierungstemperatur von 1225 °C findet generell weniger Ausmuschelung statt (siehe AW_K -Wert) und damit erreicht die Kratzerbreite einen minimalen Wert (Abbildung 5.2-5).

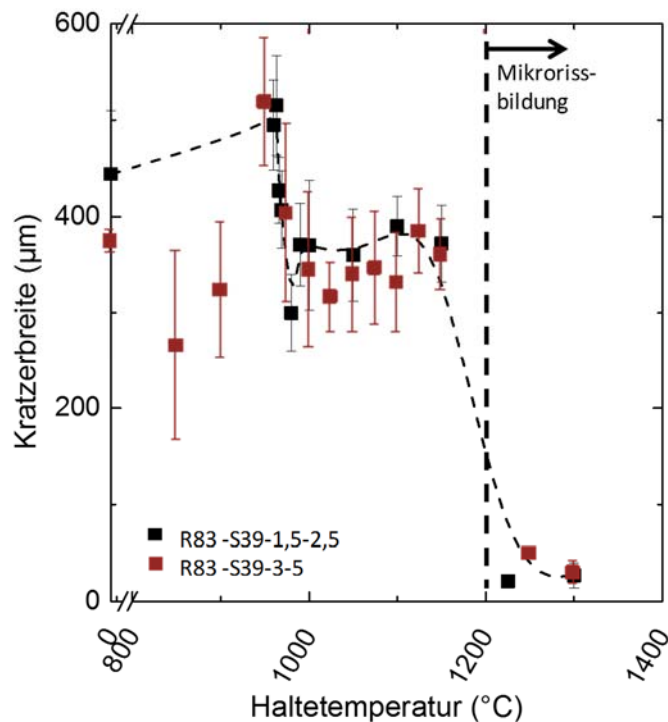


Abbildung 5.2-5: Verlauf der Kratzerbreite bei 6 N für das Ausgangsglas und für unterschiedlich keramisierte R83-S39-1,5-2,5- und R83-S39-3-5-Proben über die Keramisierungstemperatur (polierte Oberfläche).

Die Kratzerbreite der R83-S39-3-5-Zusammensetzung nimmt vom Ausgangsglas auf die ersten keramisierten Proben um ca. 100 µm ab und ab einer Keramisierung von 900 °C/5 min auf 515 µm zu. Hierbei wird der in den Mikroskopaufnahmen (Abbildung 5.2-4) bereits festgestellte Trend ab 960 °C/5 min deutlich. Daraufhin stellt sich ein konstanter Wert von um die 390 µm ein, bis bei 1225 °C/5 min der Wert auf 28 µm drastisch absinkt. Hierbei steigt die Kratzerbreite bei einer Keramisierung von 950 °C/5 min auf 519 µm an und sinkt wieder auf einen mittleren Wert von 350 µm. Ab einer Keramisierungstemperatur von 1250 °C/5 min nimmt die Kratzerbreite wieder einen minimalen Wert um 30 µm ein.

Ebenso wurde der Einfluss der Keramisierung auf die Härte und auf den E-Modul untersucht. In der nachfolgenden Abbildung 5.2-6 sind diese mechanischen Kenngrößen über die unterschiedliche Keramisierung der beiden MAS-Zusammensetzungen aufgetragen.

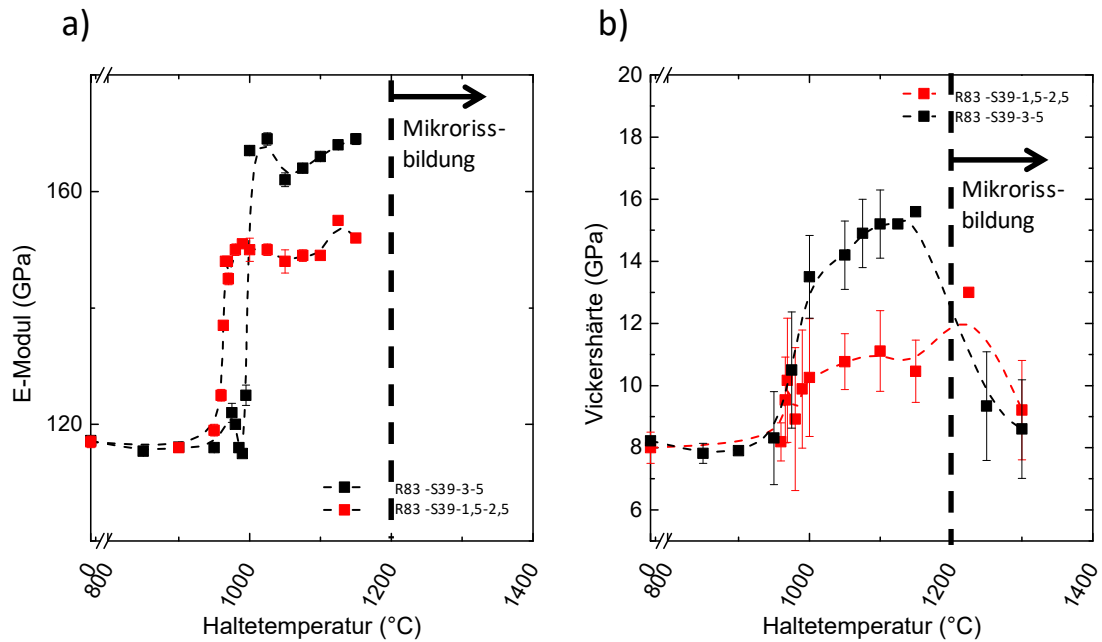


Abbildung 5.2-6: Verlauf des a) E-Moduls und der b) H_v über die Keramisierungstemperatur für die R83-S39-1,5-2,5- (schwarz) und R83-S39-3-5- Zusammensetzung (rot).

Hierbei kann bei beiden Kenngrößen und beiden Zusammensetzungen festgestellt werden, dass ab einer Keramisierungstemperatur von 960 °C der E-Modul sowie die Härte ansteigen. Bei der R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik erreicht der E-Modul Werte von 164 GPa, wobei bei der R83-S39-3-5-Glaskeramik Werte von 149 GPa erzielt werden. Die Vickershärte liegt bei bis zu 16 GPa bei der R83-S39-3-5-Glaskeramik und bei 11 GPa bei der R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik. Oberhalb einer Haltetemperatur von 1200 °C können keine Werte für den E-Modul bestimmt werden.

Der Härteverlauf der LSP-Zusammensetzung, welcher neben dem E-Modul in Abbildung 5.2-7 dargestellt ist, zeigt eine abfallende Tendenz mit steigender Haltetemperatur.

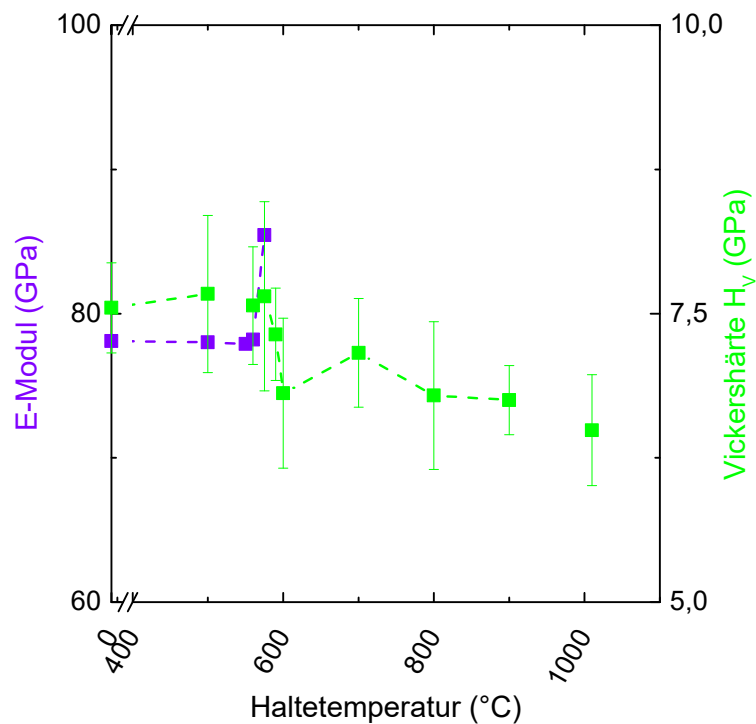


Abbildung 5.2-7: Verlauf der Härte und des E-Moduls über die Keramisierungstemperatur der LSP-Zusammensetzung.

Der E-Modul der LSP-Glaskeramik zeigt einen Anstieg, kann aber ab 600 °C/5 min durch die erhöhte Ausbildung von feinen Rissen nicht mehr gemessen werden.

Zur Bestimmung der Spannung in den Kristallen der Glaskeramik wurden 4-Kreis-Goniometermessungen und Berechnungen nach Serbena et al. [Serb11] an unterschiedlich keramisierten und polierten R83-S39-3-5-Proben herangezogen (Abbildung 5.2-8). Unterhalb 960 °C/5 min sind die Proben amorph und somit nicht messbar.

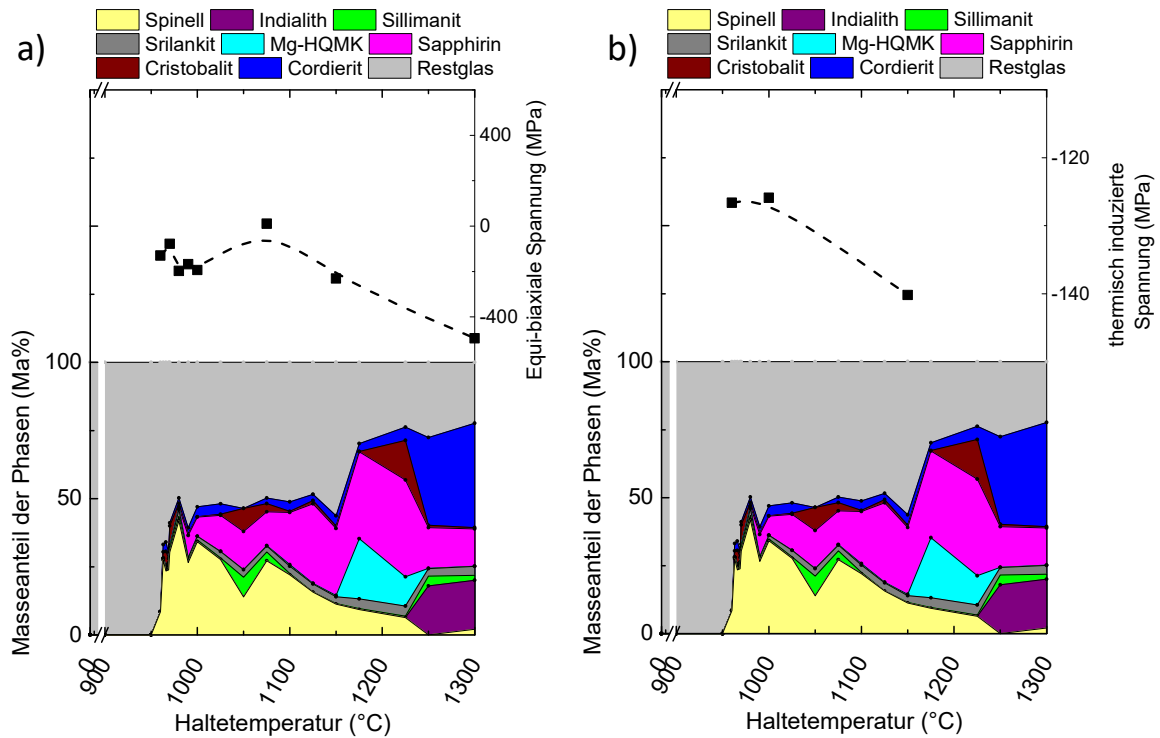


Abbildung 5.2-8: Spannung an der Oberfläche für die R83-S39-3-5-Glaskeramik bestimmt anhand a) Vier-Kreis-Goniometermessungen (poliert) und b) Berechnung nach Serbena [Serb11] über die Kristallphasenentwicklung.

Zu sehen ist, dass die Spannung für mittel keramisierte Proben (960 °C-1150 °C/5 min) bei einem Kristallphasenanteil von ca. 40 bis 50 Ma% im Druckspannungsfeld liegt und der Wert sich zwischen 0 und -200 MPa bewegt. Bei einer hohen Keramisierung von 1300 °C/5 min nimmt die Druckspannung drastisch auf einen Wert von -500 MPa zu.

Zur Überprüfung dieses Wertes wurde die Spannung im Kristall nach Serbena et al. [Serb11] anhand der Gleichung 6.4-1 bestimmt (Abbildung 5.2-8 b). Die Gleichung gilt für einen Kristallphasenanteil von 10 vol% und somit wird ab diesem Wert das Restglas als Einschluss betrachtet.

$$\sigma_K = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1}{3K_K} + \frac{1}{4(1-x)G_m} + \frac{1}{3(1-x)K_m}} \quad \text{und} \quad x\sigma_K + (1-x)\sigma_M = 0, \quad (6.4-1)$$

wobei σ_K = Spannung im Einschluss, σ_m = Spannung in der Matrix, $\Delta\alpha$ = Differenz im Ausdehnungskoeffizient zwischen Kristall und Restglas, ΔT = Differenz zwischen T_g der Glaskeramik und der Raumtemperatur, x = Kristallphasenanteil [vol%], G_m = Schermodul der Matrix, K_m = Bulkmodul der Matrix, K_K = Bulkmodul des Einschlusses.

Hierfür wurden die Materialdaten der Restglasschmelzen verwendet. Der mittlere Wert von ca. -130 MPa für mittlere Kristallphasenanteile deckt sich mit dem mittleren Wert der 4-Kreis-Goniometerergebnissen von -150 MPa.

Abbildung 5.2-9 zeigt, dass die Kristalle als sphärisch angenommen werden und die Spannungen in tangentialer und radialer Richtung flach mit $\frac{1}{r^3}$ außerhalb der Kristalle abfallen [Mast96, Serb12]. Hierbei ist σ_r die Spannung in radialer, σ_T die Spannung in tangentialer Richtung und σ_P die konstante Spannung innerhalb der Kristalle.

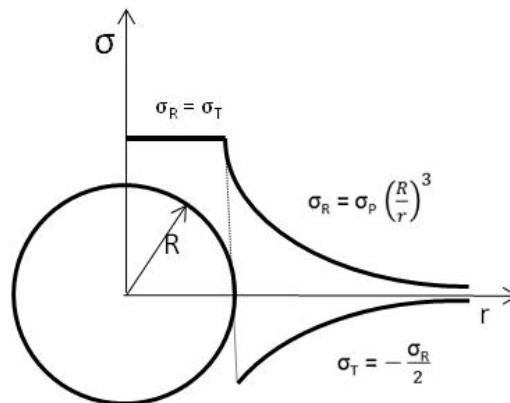


Abbildung 5.2-9: Spannungsabbau außerhalb des Kristalls (T = tangential, R = radial) [angelehnt an Serb12].

Die Dichte ist für das R83-S39-1,5-2,5-, das R83-S39-3-5- und das LSP-System in Abbildung 5.2-10 in Abhängigkeit von der Kristallphasenentwicklung gezeigt.

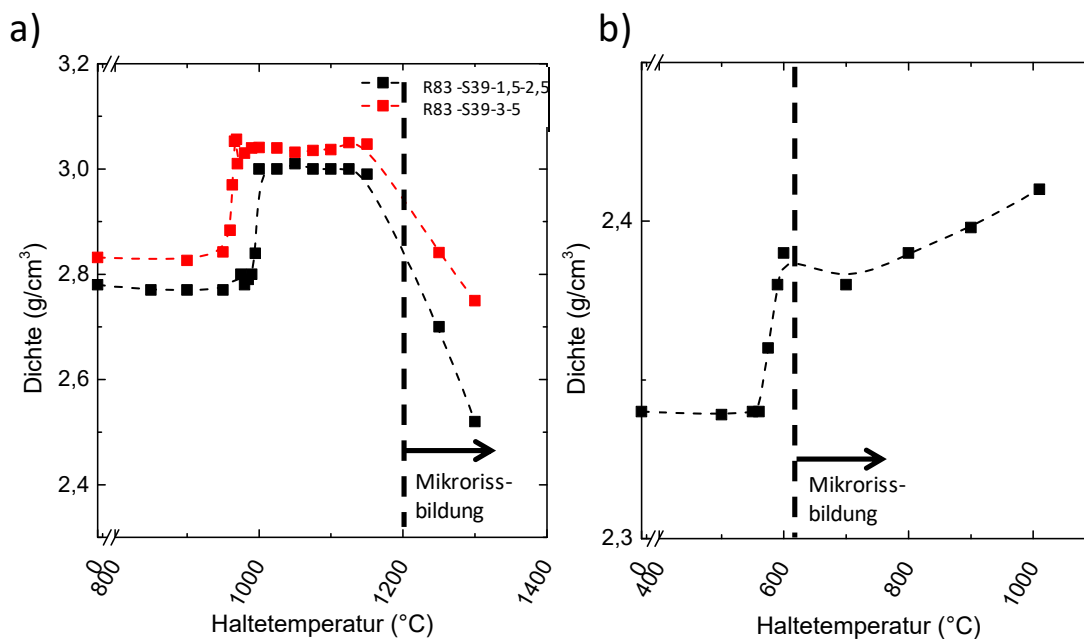


Abbildung 5.2-10: Verlauf der Dichte der a) R83-S39-1,5-2,5- (schwarz) und R83-S39-3-5- Glaskeramik (rot) und b) LSP-Glaskeramik über die Keramisierungstemperatur.

Nach der Keramisierung oberhalb von T_g bleibt die Dichte bei den MAS-Glaskeramiken nahezu konstant bei $2,83 \text{ g/cm}^3$. Mit der Ausbildung der ersten Kristalle steigt die Dichte auf einen Wert von $3,05 \text{ g/cm}^3$ an. Bei einer Keramisierung von 970 °C/5 min sinkt die Dichte von $3,05 \text{ g/cm}^3$ auf $3,01 \text{ g/cm}^3$, dieses liegt aber im Fehlerbereich der Messung. Der Fehler liegt im Bereich der Symbole. Die Dichte bleibt konstant bis zu einer Keramisierung von 1175 °C/5 min und sinkt dann auf $2,75 \text{ g/cm}^3$. Für die R83-S39-1,5-2,5-Reihe ergibt sich ein ähnlicher Zusammenhang. Das Ausgangsglas besitzt eine Dichte von $2,78 \text{ g/cm}^3$ und der Anstieg findet bei einer Keramisierung von 950 °C/5 min statt. Die Dichte bleibt bei $3,05 \text{ g/cm}^3$ konstant und sinkt bei hohen Keramisierungen auf Werte unterhalb $2,5 \text{ g/cm}^3$. Somit wurde eine effektive Dichte gemessen. Weiterhin liegt der Wert unterhalb der Dichte des Grünglases und der Kristalle (Grünglas = $2,8 \text{ g/cm}^3$, Spinell = $3,55 \text{ g/cm}^3$ und Sapphirin = $4,13 \text{ g/cm}^3$)

Für die Lithiumdisilikatglaskeramik ergibt sich ein anderer Verlauf der Dichte (Abbildung 5.2-10 b). Die Dichte steigt ab einer Keramisierung von 550 °C/5 min sprunghaft an und wächst bei hohen Keramisierungen kontinuierlich weiter bis zu $2,4 \text{ g/cm}^3$. Dies deckt sich mit der Dichte von kristallinem Lithiumdisilikat von $2,45 \text{ g/cm}^3$. Die Dichte oberhalb einer Keramisierung von 1100 °C/5 min konnte nicht bestimmt werden, da diese Keramisierungstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur der LSP-Zusammensetzung liegt.

5.3. Restglas

Bei den unterschiedlichen Keramisierungszuständen ändert sich kontinuierlich die Zusammensetzung der Restglasphase und deren thermische und mechanische Eigenschaften.

Zur Berechnung des Restglases wurden die molaren Verhältnisse der verschiedenen Kristallphasen im MAS-System verwendet. Abbildung 5.3-1 zeigt den berechneten normierten Verlauf der Restglasphasenzusammensetzung ohne die Keimbildner-Anteile für verschiedene Keramisierungen der R83-S39-3-5-Glaskeramik. Die Restglasphasenzusammensetzung ist in Mol% aufgetragen, um den Bezug zu der Kristallphasenentwicklung zu erleichtern. Zur Markierung von deutlichen Änderungen in der Kristallphase oder im Kristallphasenanteil dienen schwarze gestrichelte Linien in der Abbildung 5.3-1.

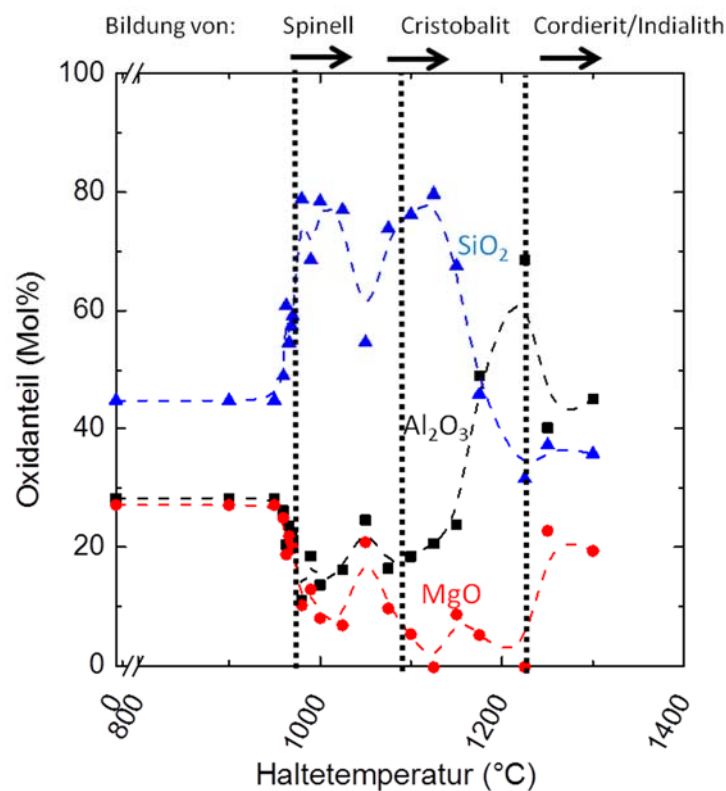


Abbildung 5.3-1: Normierter Verlauf der Restglaszusammensetzung über die Keramisierungstemperatur in Mol% ohne Keimbildner für die R83-S39-3-5 Glaskeramik.

Bei einer Keramisierung von 960 °C/5 min entsteht zuerst Spinell, welches ein molares Verhältnis von MgO zu Al₂O₃ von 1 zu 1 besitzt. Dadurch nimmt der Anteil an MgO und Al₂O₃ im Restglas ab und der SiO₂-Anteil nimmt zu. Bei einer Keramisierung bei 990 °C/5 min und aufgrund des dabei entstehenden Sapphirins wird der Anteil an Al₂O₃ im Restglas höher, da Sapphirin verhältnismäßig weniger Al₂O₃ enthält als Spinell. Der Anteil an SiO₂ im Restglas wird durch den Einbau in Sapphirin ebenfalls niedriger. Der kurze Abfall von SiO₂ im Restglas bei einer Keramisierungsrampe 1050 °C/5 min ist durch die Bildung von Cristobalit zu erklären. Ab einer Keramisierung von 1150 °C/5 min bildet sich Mg-HQMK aus, welches eine Abnahme des SiO₂-Anteils im Restglas zur Folge hat. Der Anteil an

MgO nimmt hierbei ebenfalls weiter ab im Vergleich zum Al_2O_3 -Anteil, da Sapphirin den Hauptkristallphasenanteil darstellt und Spinell sich kaum ausbildet. Bei einer Keramisierung von 1250 °C/5 min sind Cordierit und Indialith stark vorhanden, sowie Sapphirin. Im Cordierit wird ein hoher Anteil an SiO_2 eingebaut, welches zu einer Absenkung im SiO_2 -Anteil im Restglas führt. Weiterhin wird in Cordierit und Indialith MgO und Al_2O_3 gleichermaßen eingebaut. Der MgO-Anteil im Restglas wird aufgrund des hohen Anteils an Sapphirin weniger, dafür steigt der Al_2O_3 -Anteil an.

Der Verlauf der Restglaszusammensetzung im MAS-Dreiphasendiagramm wird in Abbildung 5.3-2 für die R83-S39-3-5-Glaskeramik betrachtet.

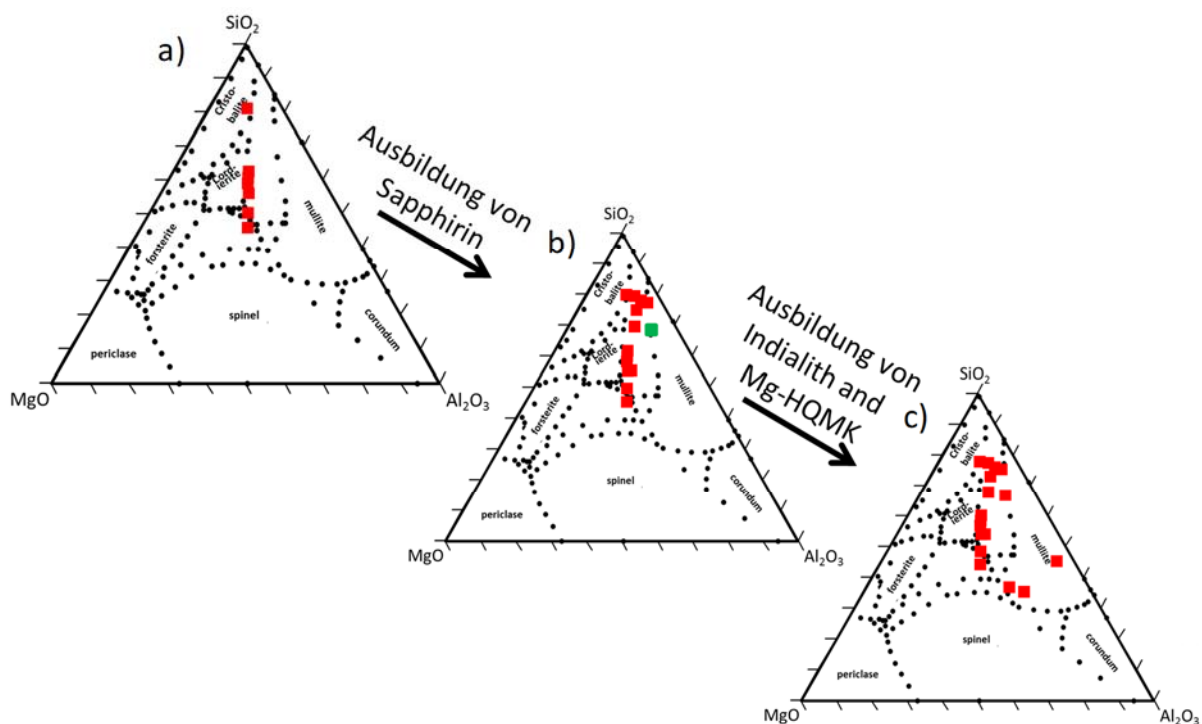


Abbildung 5.3-2: Entwicklung der Restglaszusammensetzung der R83-S39-3-5-Glaskeramik im MAS-Dreiphasendiagramm – a) Entstehung von Spinell, b) Sapphirin und c) Indialith und Mg-HQMK, grüne Markierung bei der letzten schmelzbaren Restglaszusammensetzung [Mol%].

Mit der Ausbildung von Spinell bleibt die Restglaszusammensetzung auf der Spinellkonode und wird mit SiO_2 angereichert. Mit der Ausbildung von Sapphirin, in dem verstärkt MgO und SiO_2 eingebaut wird, wandert die Restglaszusammensetzung zur Al_2O_3 -reichen- und SiO_2 -armen Seite. Anschließend bilden sich Indialith und Cordierit aus, welches im Vergleich zu Sapphirin mehr SiO_2 enthält. Aus diesem Grund wandert die Restglaszusammensetzung zu SiO_2 -armen Bereichen.

Im nächsten Schritt wurden drei ausgewählte Restglaszusammensetzungen nachgeschmolzen (Tabelle 5.3-1) und der AW_K -Wert bestimmt (Tabelle 5.3-2).

Tabelle 5.3-1: Chemische Zusammensetzung (RFA) der Restglasnachschnmelzen der R83-S39-3-5-Zusammensetzungen.

RFA	960 °C/5 min		1000 °C/5 min		1150 °C/5 min	
	Ma%	Mol%	Ma%	Mol%	Ma%	Mol%
MgO	13,5	22,75	7,71	12,66	3,71	6,38
Al₂O₃	36,7	24,44	19,7	12,66	29,7	20,21
SiO₂	40,7	46	60,9	66,46	58	66,98
TiO₂	5,55	4,71	7,03	5,76	5,06	4,39
ZrO₂	3,29	1,81	4,5	2,39	3,47	1,95
Andere Oxide	0,26	0,29	0,16	0,07	0,06	0,09

Tabelle 5.3-2: Vergleich des AW_K - Wertes für R83-S39-3-5-Glaskeramik und dazugehörnde Restglasnachschnmelze.

	Ausgangsglas	960 °C/5 min	970 °C/5 min	1150 °C/5 min
AW_K (N)	6,3	4,8	6,2	6,2
AW_K Restglas (N)		3,8	3,6	5,5

Es wird deutlich, dass die AW_K -Werte für das kristallfreie, nachgeschmolzene Restglas jeweils unterhalb der AW_K -Werte der Glaskeramik liegen.

Die Werte für die Glaskeramik wurden anhand der Mischungsregel bestimmt. Dieser Wert bietet nur eine durchschnittliche Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Für die Keramisierung von 1250 °C/5 min wurde der E-Modul anhand des Models von Makishima [Maki73] berechnet, da das Nachschmelzen aufgrund zu hoher Schmelztemperaturen nicht möglich war. Der E-Modul der Kristalle wurde mit der linearen Mischungsregel anteilig aus den jeweiligen Kristallphasen berechnet.

Tabelle 5.3-3: Thermische Ausdehnungskoeffizienten, E-Modul und Poissonzahl der Glasmatrix (α_G) der Kristalle (α_K) und der Glaskeramik (α_{GK}) für unterschiedliche Keramisierungszustände für die R83-S39-3-5-Zusammensetzung.

Keramisierung	960 °C/5 min 8,5 Ma%	1000 °C/5 min 41,1 Ma%	1150 °C/5 min 43,7 Ma%	1250 °C/5 min 72,4 Ma%
α_G (ppm/K)	4,83	3,47	3,03	3
α_K (ppm/K)	7,5	6,5	5,42	2,79
$\Delta\alpha$ (ppm/K)	2,67	3,11	3,03	-0,21
E_G (GPa)	115	94	97	115
E_K (GPa)	191	181	162	154
E_{GK} (GPa)	125	150	152	?
ν_G	0,28	0,24	0,24	?
ν_{GK}	0,25	0,21	0,19	?
T_{g-G} (°C)	779	771	831	?
ρ_G (g/cm ³)	2,79	2,59	2,57	?

Mit höher werdendem Kristallphasenanteil sinken die thermische Ausdehnung und die Dichte des nachgeschmolzenen Restglases. Der T_g des Restglases steigt mit höher werdendem Kristallphasenanteil gleichzeitig nimmt die Poissonzahl des Restglases ab, bleibt dann aber konstant für den mittleren Kristallphasenanteil. Der E-Modul sowie der K-Modul des Restglases sinken bei einem mittleren Kristallphasenanteil und bleiben dann auf einem konstanten Level.

Mit der SiO₂-Anreicherung sollte nach Tabelle 2.2.1-1 das Restglas Quarzglas-ähnlicher (E-Modul = 81-97 GPa) werden und somit der E-Modul sinken. Das Absinken des E-Moduls deutet auf ein weniger steifes und somit flexibleres Restglas hin. Jedoch sollten mit der Al₂O₃-Anreicherung, die Härte sowie der E-Modul des Restglases ansteigen.

Zur Betrachtung der thermischen Ausdehnung des Restglases verhilft der Blick auf die thermischen Ausdehnungen der einzelnen Kristallphasen nach Abbildung 5.3-3.

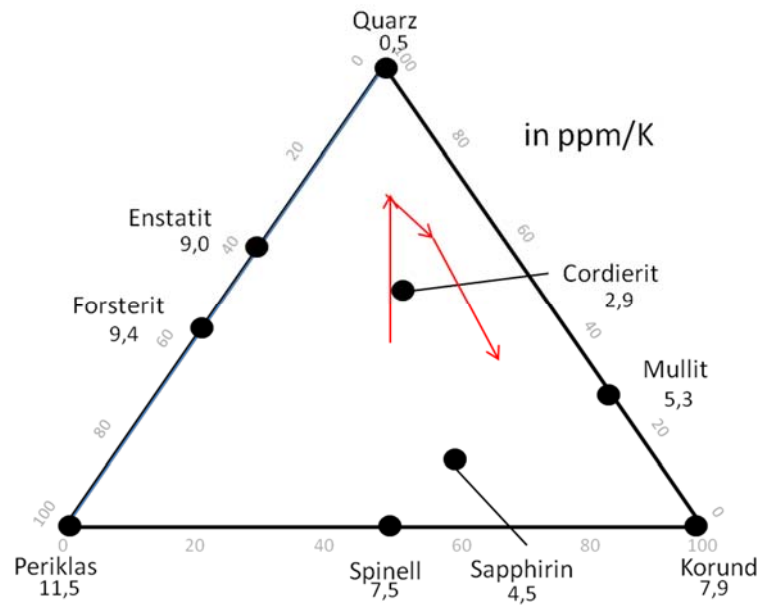


Abbildung 5.3-3: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Kristallphasen im MAS-System [Mol%].

Diesbezüglich sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient des Restglases mit der Ausbildung der ersten Spinellkristalle sinken. Die letzte Nachschmelze eines Restglases fand bei einer Probe statt, die bei 1150 °C/5 min keramisiert wurde und in Abbildung 5.3-2 b) eingezeichnet ist. Danach sollte die thermische Ausdehnung weiter ansteigen durch die Verschiebung in Al_2O_3 -reichere Bereiche anhand der Abbildung 5.3-3.

Nachdem die Spannung für die Kristalle nach Serbena et al. [Serb11] bestimmt wurde, wird diese nun ebenso für das Restglas bestimmt. Verwendung finden hierbei die thermischen Ausdehnungskoeffizienten und elastischen Parameter der einzelnen Restglasnachschmelzen (Abbildung 5.3-4).

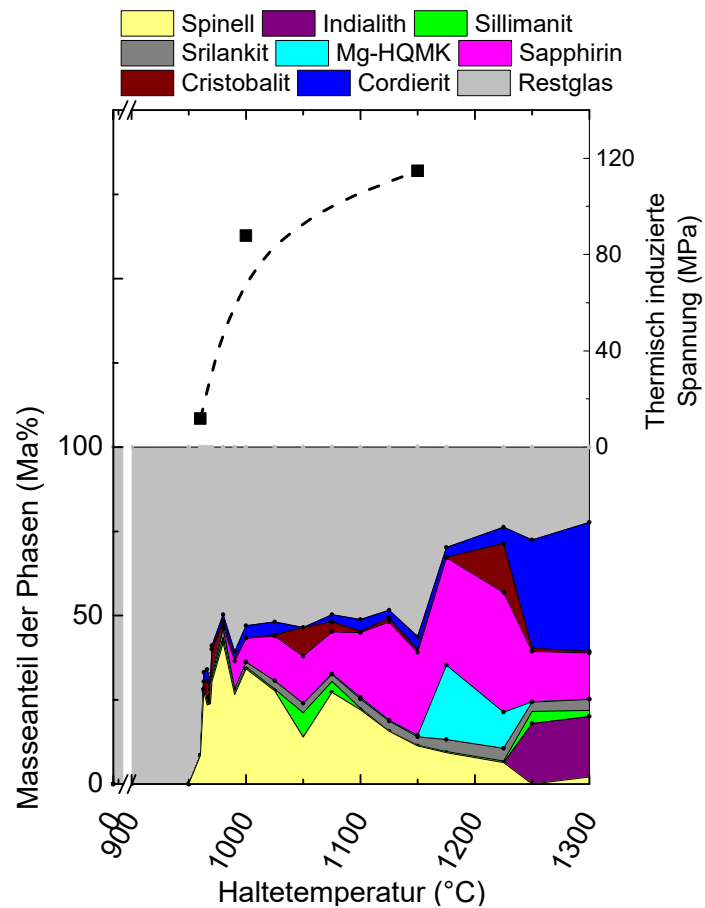


Abbildung 5.3-4: Spannungsbestimmung für die Glasmatrix der R83-S39-3-5-Glaskeramik nach Serbena et al [Serb12].

Bei einer Keramisierung von 960 °C/5 min liegt für die Matrix eine Zugspannung von 12,4 MPa vor. Mit höher werdender Keramisierung von 1000 °C/5 min steigt die Spannung auf 87,8 MPa und dann bei 1150 °C/5 min auf 114,72 MPa. Mit dem Vorhandensein einer Zugspannung in der Matrix folgt eine Druckspannung in den Kristallen, wie bereits in Abbildung 5.2-8 b) festgestellt wurde.

5.4. Rissfortpflanzung

Um den Vergleich zwischen MAS-Glaskeramik und LSP-Glaskeramik bezüglich des AW_K -Wertes besser nachzuvollziehen, wurden nach den Kratzvorgängen weiterhin REM-Messungen durchgeführt, wobei die Bruchfläche senkrecht zum Kratzer angeschaut wurde (Abbildung 5.4-1).

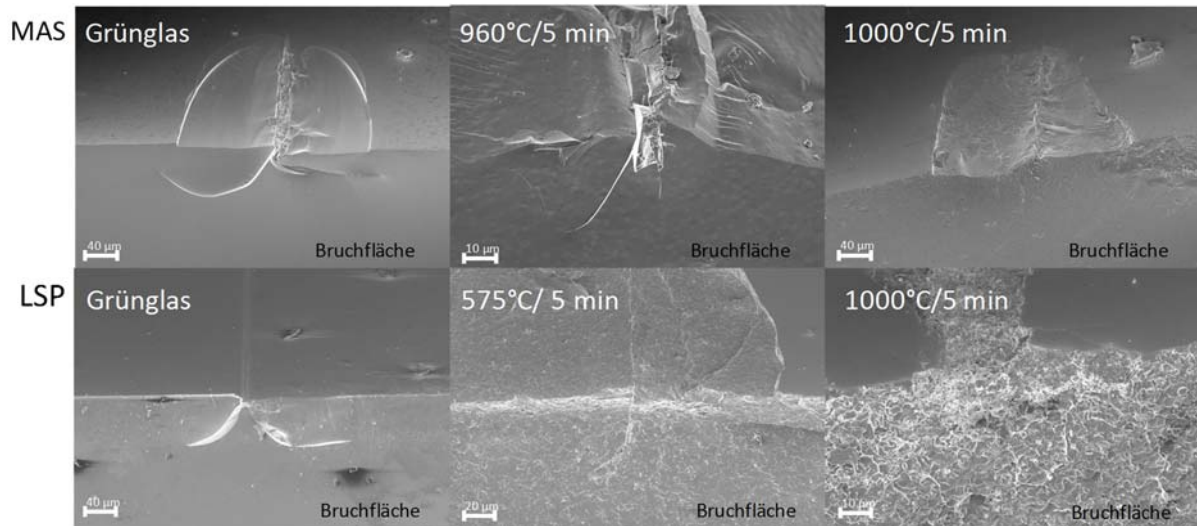


Abbildung 5.4-1: Vergleich der Ausmuschelung von MAS- und LSP-Glaskeramik bei verschiedenen Keramisierungen – gekratzt bei 6 N (mit 2% HF, 10% H₂SO₄ 1:1 geätzt und Pt/Pd besputtert) – REM-Detektoreinstellung Inlense/SE.

Für das Grünglas und eine Keramisierung von 960 °C/5 min der MAS-Glaskeramik und 575 °C/5 min der LSP-Glaskeramik sind die Rissverläufe beider Glastypen in den REM-Abbildungen fast identisch, trotz unterschiedlicher Kristallform. Ab einer Keramisierung von 1000 °C/5 min sind die Rissverläufe schwer zu erkennen, da durch die vielen Kristalle der Riss stark abgelenkt wird. Eine Clusterbildung konnte anhand der REM-Bilder nicht erkannt werden. Die Anzahl der lateralen Risse ist nahezu gleich.

In Abbildung 5.4-2 sind für das R83-S39-3-5-System REM-Aufnahmen des detaillierten Rissverlaufs gezeigt, welche durch eine Kratzerbelastung von 6 N entstanden sind.

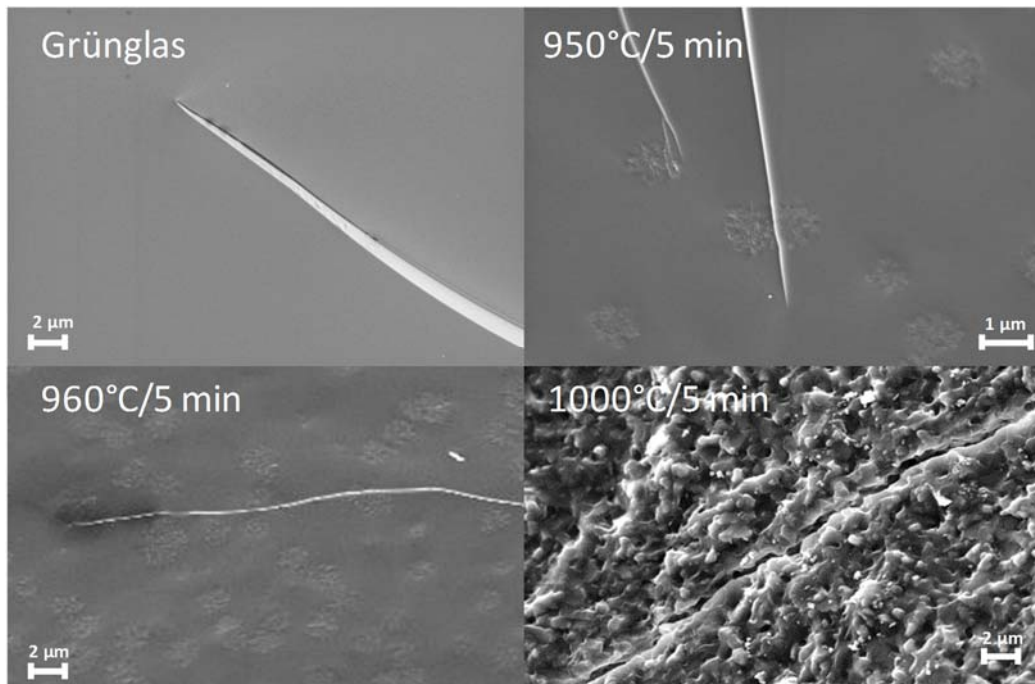


Abbildung 5.4-2: Rissfortpflanzung in R83-S39-3-5-Glas und Glaskeramik für unterschiedliche Keramisierungen bei Kratzervorgängen mit 6 N (nicht geätzt, mit Pt/Pd besputtert – REM-Detektoreinstellung Inlense/SE).

Wie zu sehen ist, verhält sich der Riss des MAS- Ausgangsglases geradlinig und unbeeinflusst von der Glasmatrix. Weiterhin findet das Rissverhalten bei Keramisierungen von 950 °C/5 min durch die Matrix und bevorzugt entlang der Kristalle statt. Der linke Riss zeigt Rissaufspaltung beim Kontakt mit den Kristallen. Bei der REM-Aufnahme bei einer Keramisierungstemperatur von 960 °C wird der Riss durch die Kristalle abgelenkt. Anschließend ist das Risswachstum bei einer Keramisierung von 1000 °C/5 min sehr zackig und ungleichförmig. Der Riss wird abgelenkt und in der Mitte der REM-Aufnahme ist ebenfalls Rissüberbrückung festzustellen.

Für die LSP-Glaskeramik (Abbildung 5.4-3) findet sich bei einer Temperaturbehandlung von 500 °C/5 min eine deutliche Rissverzweigung des median hineinflaufenden Risses. Links in der REM-Aufnahme ist weiterhin eine Rissablenkung zu sehen.

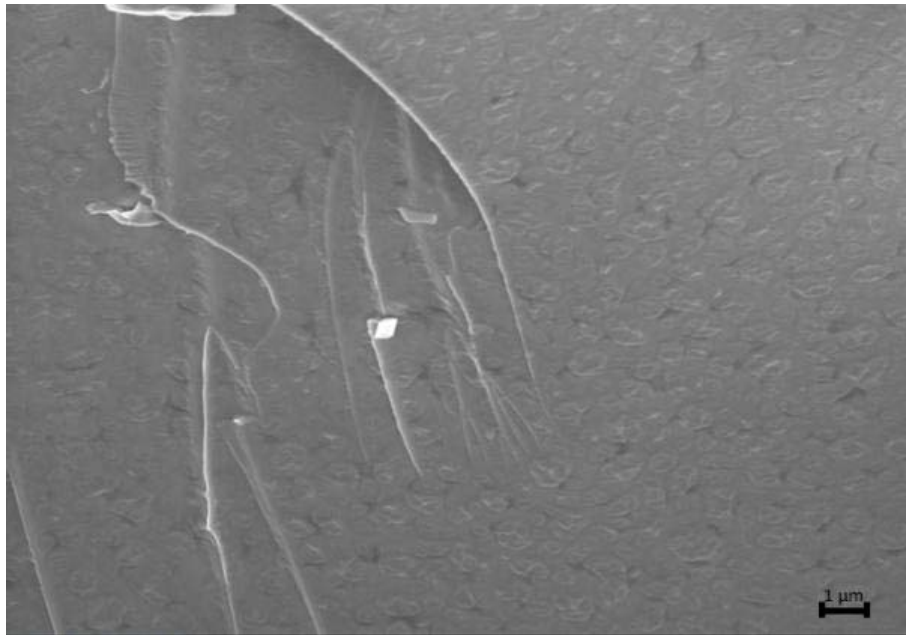


Abbildung 5.4-3: Risswachstum in der LSP-Glaskeramik (500 °C/5 min) anhand REM-Aufnahmen (ungeätzt, mit Pt/Pd besputtert - Detektoreinstellung Inlense/SE)).

Zur Untersuchung der Rissfortpflanzung in unterschiedlichen Systemen wurden die unterschiedlich keramisierten Proben auf ihren Risswiderstand CR und ihre Risszähigkeit (K_{IC}) hin untersucht. Die CR -Messung wurde hierbei unter trockener Atmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse und der Vergleich zu den AW_K -Messungen an polierten Proben für unterschiedliche Keramisierungszustände sind für die R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik in Abbildung 5.4-4 gezeigt. Der Fehlerbalken stellt die Standardabweichung über eine Anzahl von Wiederholungsmessungen dar ($CR = 10$ Messungen, $AW_K = 2$ Messungen und $K_{IC} = 10$ Messungen).

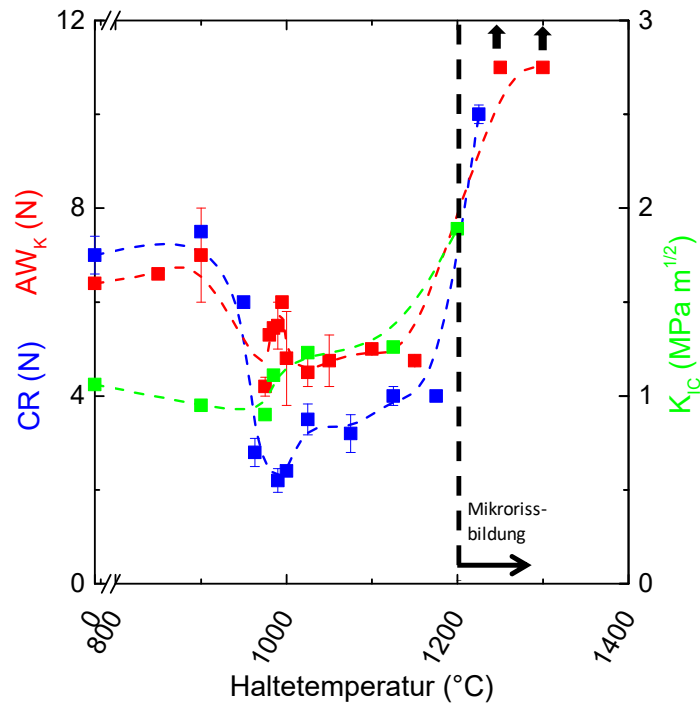


Abbildung 5.4-4: Vergleich radialer (CR), mediane (K_{IC}) und lateraler (AW_K) Rissbildung der polierten R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik über die Keramisierungstemperatur - CR -Wert (blau), K_{IC} -Wert (grün) und AW_K -Wert (rot).

Mit einer Keramisierung oberhalb von T_g sinkt der CR -Wert von 7,5 N auf 6 N. Bei einer Keramisierung von 975 °C/5min sinkt der CR -Wert stark auf 2,8 N und bleibt in diesem Wertebereich bis zu einer Keramisierung von 1300 °C/5min. Daraufhin springt der CR -Wert auf über 10 N. Der Verlauf der CR -Messungen für verschiedene Keramisierungsprogramme ähnelt dem Verlauf der AW_K -Messungen bis auf die letzte Stufe auf eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Rissausbildung. Dieser findet beim Kratzen somit bei der lateralen Rissbildung früher statt als bei der radialen Rissbildung. Bei der K_{IC} -Messung kann ebenfalls ein leichter Abfall bei der Keramisierung von 960 °C/5 min festgestellt werden. Bei mittleren Keramisierungen (970 °C-1100 °C/5 min) bleibt der K_{IC} -Wert bei durchschnittlichen 1,2 MPa m^{1/2}. Der Anstieg auf fast 2 MPa m^{1/2} findet ebenso ab 1150 °C/5 min statt.

5.5. Oberflächenbeschaffenheit

Zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit wurden polierte und unpolierte Proben im R83-S39-3-5-System bei unterschiedlichen Keramisierungszuständen untersucht.

Die Rauigkeit der unpolierten Probe des R83-S39-3-5-System nimmt bei einer Keramisierung von 950 °C/5 min von 0,58 nm auf 107 nm zu (Abbildung 5.5-1). Dies ist aufgrund der Ausbildung erster Kristalle zu erklären. Im weiteren Verlauf bleibt sie in einem Rauigkeitsbereich zwischen 100 und 140 nm. Mit der Keramisierung bei 1225 °C/5 min erhöht sich die Rauigkeit sprungartig auf 787 nm, welches mit der sprungartige Entstehen von Mg-HQMK erklärt werden kann. Dieser besitzt im Vergleich zu den anderen Kristallen und der Glasmatrix einen sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizient und führt somit zum Verzug der Oberfläche der Probe beim Abkühlen. Danach fällt die Rauigkeit wiederum auf einen Wert von 591 nm bei einer Keramisierung von 1300 °C/5 min.

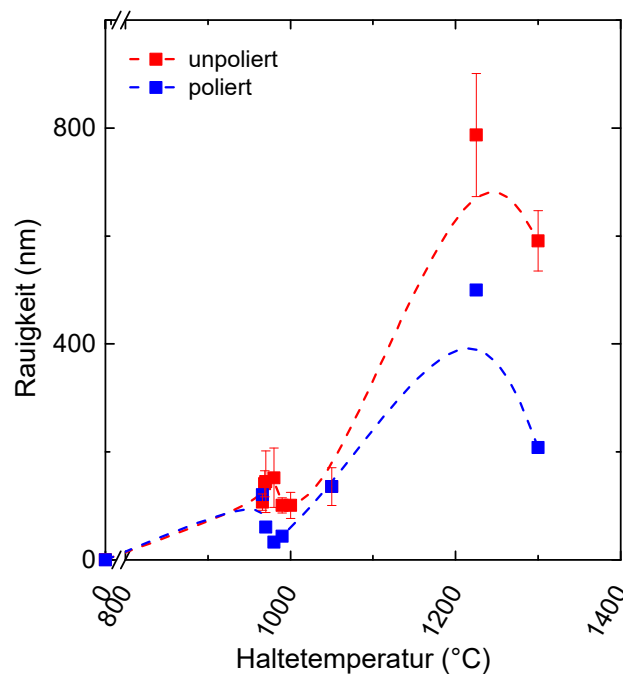


Abbildung 5.5-1: Verlauf der Rauigkeit der polierten (blau) und unpolierten (rot) R83-S39-3-5-Proben über die Keramisierungstemperatur.

Die Rauigkeit für die polierten MAS-Proben zeigt einen ähnlichen Verlauf. Der Wert liegt bei mittleren Keramisierungen ebenfalls im Bereich zwischen 100 und 140 nm. Bei einer Keramisierung von 1225 °C/5 min beträgt der Rauigkeitsunterschied 300 nm und bei der höchsten Keramisierung von 1300 °C/5 min besitzt die polierte Probe eine um 400 nm niedrigere Rauigkeit.

Der AW_K -Wert der unpolierten R83-S39-3-5-Glaskeramik sinkt mit einer Keramisierung oberhalb von T_g von 6,3 N auf 3,5 N (Abbildung 5.5-2). Weiterhin bleibt er konstant bis zu einer Keramisierung von 1250 °C/5min. Hierbei springt der AW_K -Wert auf über 11 N. Der AW_K -Verlauf für die unpolierten, unterschiedlich keramisierten Proben ähnelt dem Verlauf des AW_K -Wertes für polierte Proben, siehe Abbildung 6-3. In dem Bereich des mittleren Kristallphasenanteils unterscheiden sich die AW_K -Werte um 2 N.

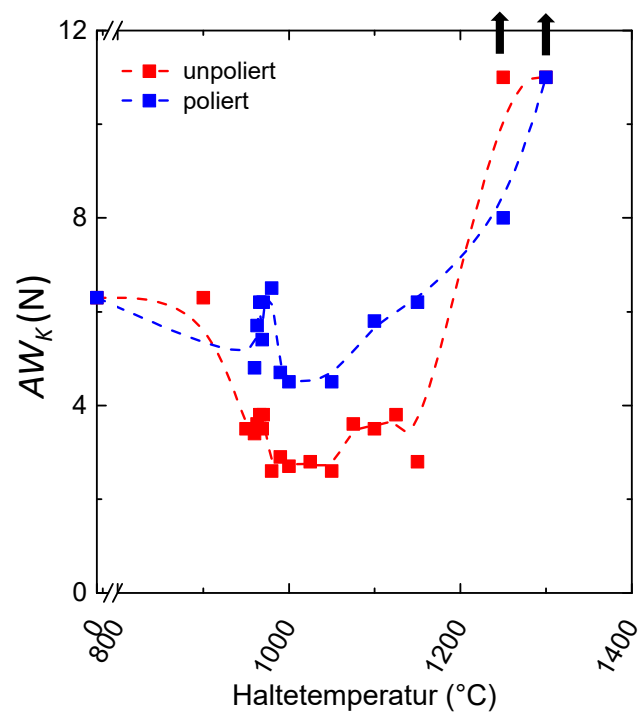


Abbildung 5.5-2: AW_K -Werte der polierten (blau) und unpolierten (rot) R83-S39-3-5-Glaskeramik über die Keramisierungstemperatur.

Zur weiteren Erklärung der Erniedrigung der Ausmuschelungswahrscheinlichkeit durch Polierung wird die Spannungsmessung der oberflächensensitiven Vier-Kreis-Methode verwendet. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 5.5-3 für die polierten (rot) und unpolierten (schwarz) R83-S39-3-5-Glaskeramiken aufgetragen.

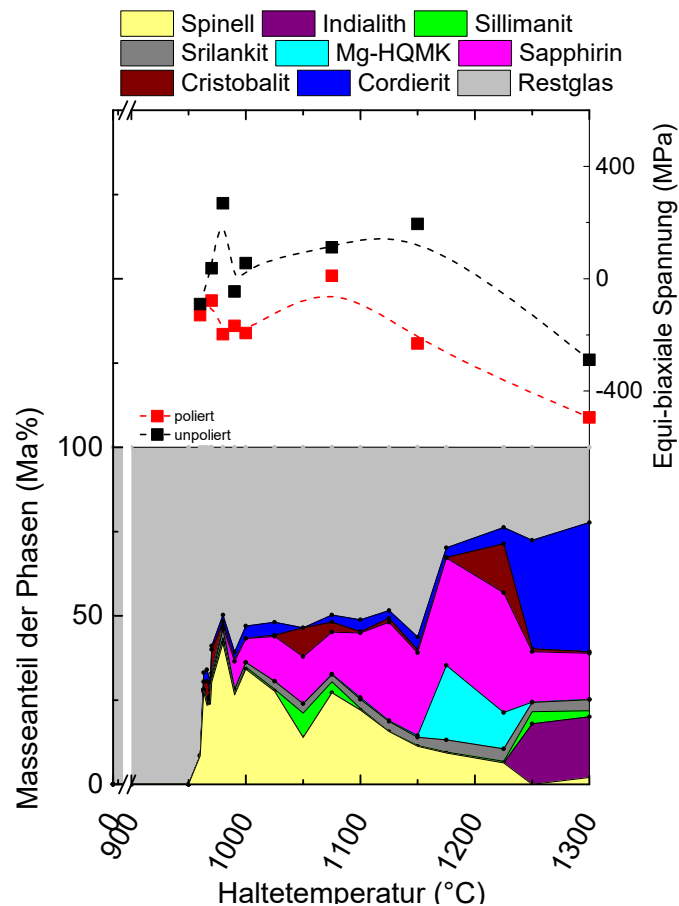


Abbildung 5.5-3: Eigenspannungsmessungen der Oberfläche mittels Vier-Kreis-Goniometer an polierten (rot) und unpolierten (schwarz) R83-S39-3-5-Proben in Bezug auf die Kristallphasenentwicklung.

Zu sehen ist, dass die Eigenspannung der unpolierten Probe (schwarz) sich weitgehend im Zugbereich befindet, wobei die Eigenspannung für die polierten Proben (rot) im Druckbereich liegt. Die Oberflächenspannung der polierten Glaskeramik ist um 250-500 MPa in das Druckspannungsfeld verschoben. Bei der höchsten Keramisierung von 1300 °C/5 min liegen die Spannungswerte für beide Oberflächenzustände im Druckbereich bei -300 und -500 MPa. Die Messung der bei 980 °C/5 min keramisierten und unpolierten Probe scheint mit einer zu großen Abweichung vom Trend fehlerhaft zu sein.

Zur Untersuchung der Rissfortpflanzung im Material hin zur Oberfläche wurden die ausgemessenen Breiten der Kratzer für polierte und unpolierte Proben verschiedener Keramisierung in Abbildung 5.5-4 gegenübergestellt.

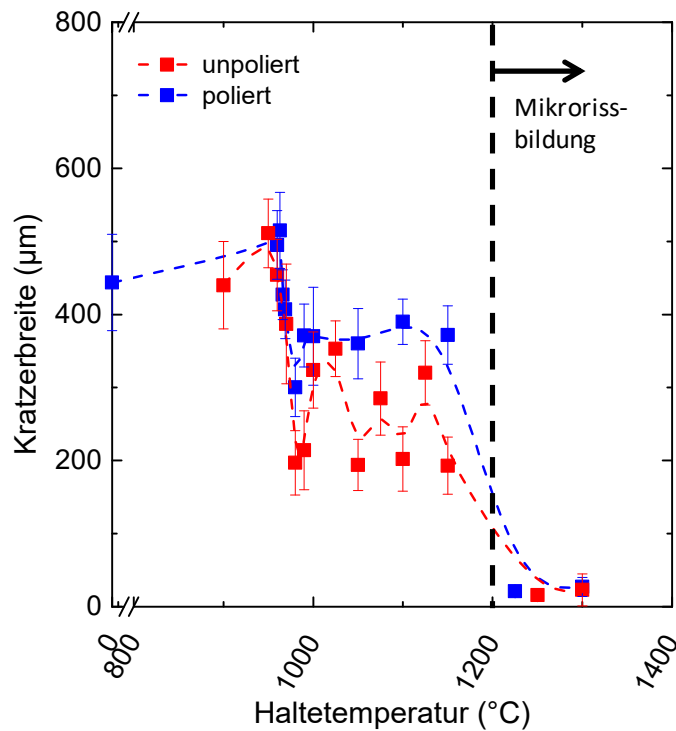


Abbildung 5.5-4: Breite der Kratzer für unpolierte Proben (rot) und polierte (blau) R83-S39-3-5-Proben über die Keramisierungstemperatur (Belastung: 6N).

Zu erkennen ist, dass ab einer Keramisierung von 950 °C/5 min die Breite der Kratzer für die unpolierten und polierten Proben zuerst von 427 µm auf 493 µm zunimmt. Danach nimmt die Breite der Kratzer für die polierte Probe leicht ab auf durchschnittlich 400 µm. Bei der unpolierten Probe schwankt der Wert der Breite ebenfalls zwischen 400 µm und einem niedrigeren Wert von durchschnittlich 250 µm. Bei einer Keramisierung von 1225 °C/5 min sinkt der Wert der Breite für die unpolierte und polierte Probe auf einen minimalen Wert von 15-20 µm.

Zur weiteren Untersuchung des Unterschieds in der Kratzerbreite bei unterschiedlichen Oberflächenzuständen wurden Mikroskopaufnahmen von polierten a) und unpolierten b) Oberflächen verglichen (Abbildung 5.5-5).

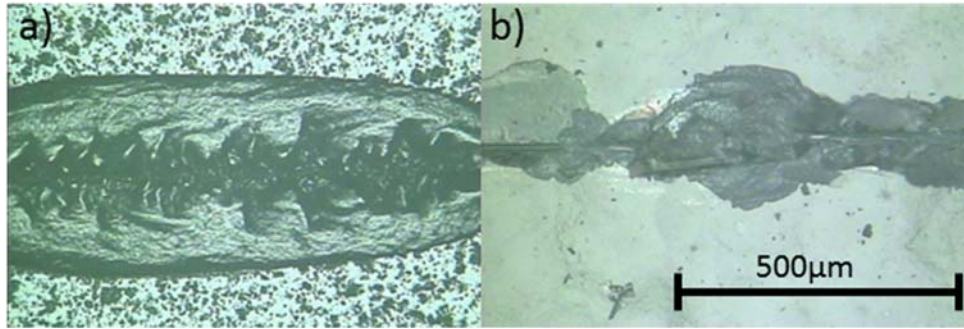


Abbildung 5.5-5: Mikroskopbild einer a) polierten und b) unpolierten R83-S39-3-5-Glaskeramik keramisiert bei 1000 °C/5 min und gekratzt bei 6 N.

Es wird deutlich, dass bei der polierten Probe der laterale Riss gleichförmig durch das Material läuft und der Austritt aus der Oberfläche gleichförmig verläuft. Wohingegen bei der unpolierten Probe der Austritt an der Oberfläche ungleichförmig erfolgt und somit die von oben zu sehende Kratzerform unförmig ist.

5.6. Umgebungsatmosphäre

Für die Untersuchungen des Einflusses der Umgebungsatmosphäre wurden Kratzversuche an Luft und unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) an unterschiedlich keramisierten Proben durchgeführt. Die Proben wurden vorab poliert um den Einfluss der Rauigkeit auf die Ausmuschelung zu minimieren.

Bei den Versuchen unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) muschelte die MAS-Glaskeramik selbst bei 11 N nicht aus, wodurch der maximale Kräfte-Bereich für die Kratzversuche erreicht wurde. Daher konnte eine Auftragung mit den Werten bei 50% Ausmuschelungswahrscheinlichkeit, somit dem AW_K -Wert, nicht durchgeführt werden. Stattdessen wurde ein Blick auf die Breite der Kratzer beim Kratzen unter normaler und unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) geworfen. Die Ergebnisse der Auswertung der Breite sind in Abbildung 5.6-1 für beide Fälle abgebildet. Für die Auswertung der Kratzerbreite an Luft wurden Kratzer gewählt, welche bei einer Kraft von 6 N gekratzt wurden. Zur Auswertung unter inerter Atmosphäre wurde eine Belastung von 7 N verwendet, da bei 6 N noch keine Ausmuschelung stattgefunden hat. Die Auswertung der Kratzerbreite erfolgte direkt nach dem Kratzvorgang unter inerter Atmosphäre.

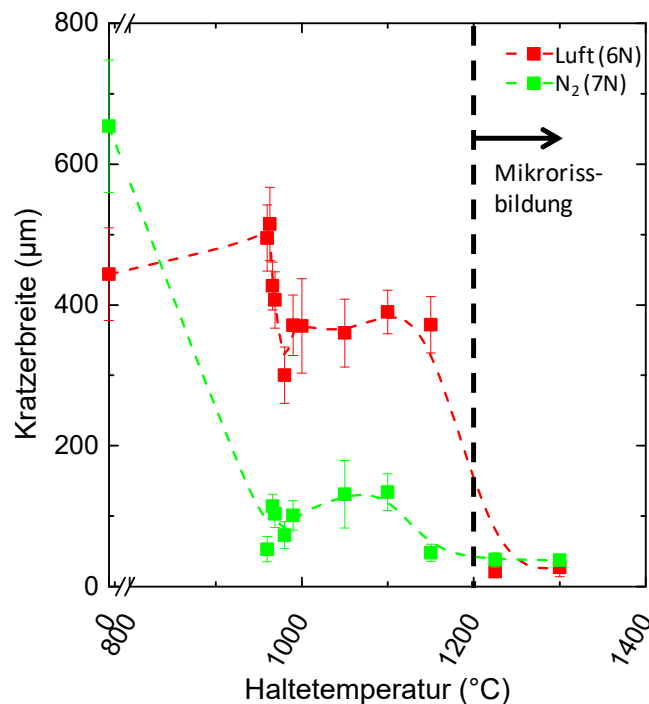


Abbildung 5.6-1: Breite der Kratzer direkt nach dem Kratzversuch für polierte Proben, gekratzt an Luft (rot) und unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) (grün) für die R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik über die Keramisierungstemperatur.

Der Wert von 611 µm des unter inerter Atmosphäre gekratzten Ausgangsglases liegt durch die eingebrachte höhere Kraft von 7 N erwartet höher als der Wert des an Luft gekratzten Ausgangsglases bei 427 µm. Die Keramisierung bei 950 °C/5 min führt zu einer starken Minimierung der Kratzerbreite auf 54 µm. Mit weiterem Anstieg der Keramisierungstemperatur bleibt die Kratzerbreite im Bereich zwischen 98 µm und 130 µm und somit ca. 300 µm kleiner als bei den Messungen an Luft. Mit einer Keramisierung von 1225 °C/5 min findet eine Minimierung der

Kratzerbreite auf einen Wert von 46 μm statt. Dieser Abfall spiegelt sich auch in den Messungen an Luft wieder.

Weiterhin ist interessant, inwiefern sich der Eintrag von Feuchtigkeit auf das Ausmuschelungsverhalten nach dem Kratzversuch auswirkt. Diesbezüglich wurden die Proben nach der Messung außerhalb des Glovebags an normaler Luft für 24 h gelagert (60% relative Luftfeuchtigkeit) und die Breite wurde erneut vermessen. Das Ergebnis der Breitenauswertung für unterschiedliche Keramisierungszustände ist in Abbildung 5.6-2 aufgetragen.

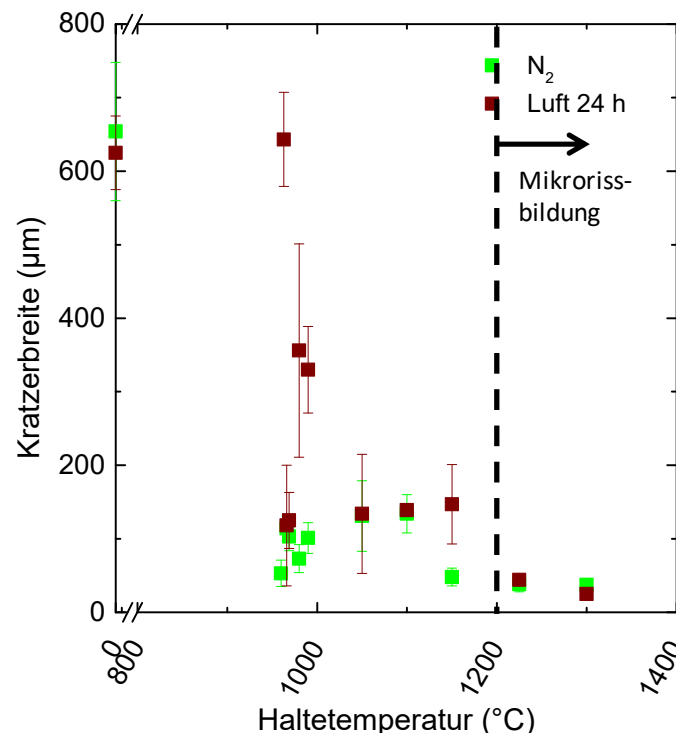


Abbildung 5.6-2: Breite der Kratzer für polierte Proben, gekratzt unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) (hellgrün) und danach 24 h gelagert an Luft (braun) für die R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik über die Keramisierungstemperatur.

Aus der Auftragung wird deutlich, dass sich der Wert von 611 μm für das Ausgangsglas kaum verändert. Für die MAS-Glaskeramik und einer Keramisierung von 950 $^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$ erhöht sich die Kratzerbreite drastisch auf einen Wert von 704 μm und ist somit höher als der Wert für das Ausgangsglas. Bei einem mittleren Kristallphasenanteil gibt es ebenfalls drastische Erhöhungen in der Kratzerbreite von durchschnittlich 100 μm auf ca. 400 μm bis hin zu minimalen Änderungen von ca. 200 μm . Bei einer Keramisierung von 1225 $^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$ und höher sind die Kratzerbreiten bei ca. 50 μm und somit unverändert nach dem Lagern an Luft.

Die untersuchten Proben wurden senkrecht zu den Kratzern gebrochen, um den Rissverlauf unterhalb der Oberfläche zu betrachten. Die dazu gehörenden REM-Aufnahmen für das Ausgangsglas und die unterschiedlich keramisierten Proben sind in Abbildung 5.6-3 dargestellt.

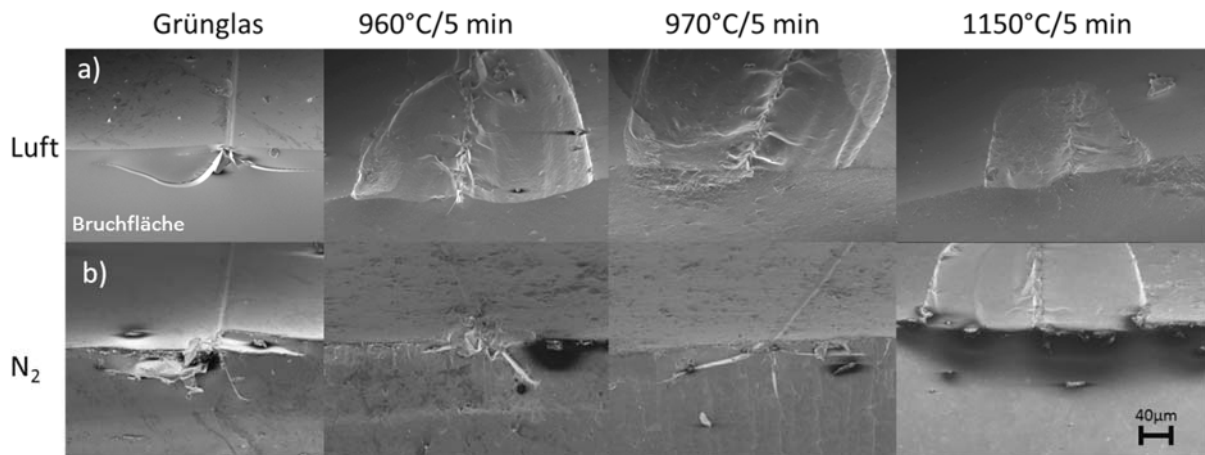


Abbildung 5.6-3: Bruchflächen (senkrecht zu den Kratzern) a) an Raumluft bei 6 N und b) unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) bei 7N gekratzt für die Zusammensetzung R83-S39-3-5 (gebrochen und mit Pt/Pd besputtert – REM-Detektoreinstellung Inlense/SE).

Der Rissverlauf unterhalb der Oberfläche scheint für das Ausgangsglas der an Luft gekratzten Probe kurviger zu verlaufen als bei der unter inerter Atmosphäre gekratzten Probe. Dieses Verhalten spiegelt sich auch bei den Glaskeramiken wieder. Die geradlinig verlaufenden Risse unterhalb der Oberfläche, der unter inerter Atmosphäre gekratzten Proben, scheinen im Material verloren zu gehen und somit nicht an die Oberfläche zu gelangen. Somit wird die höhere AW_K , der unter inerter Atmosphäre gekratzten Proben, erklärbar.

Das Ausmaß an stattfindendem Risswachstum unterhalb der Oberfläche wurde mittels FIB-Abtrag näher untersucht. Hierfür wurde die Rissstruktur eines optisch an der Oberfläche nicht ausgemuschelter Kratzers im 90°- Winkel mit Ga-Ionen freigelegt, welches einer leichten Politur und weniger einem Bruch ähnelt. Die Aufnahmen in Abbildung 5.6-4 zeigen einen stufenweisen Abtrag von a) nach d) einer bei 1000 °C/5 min keramisierten R83-S39-3-5-Probe.

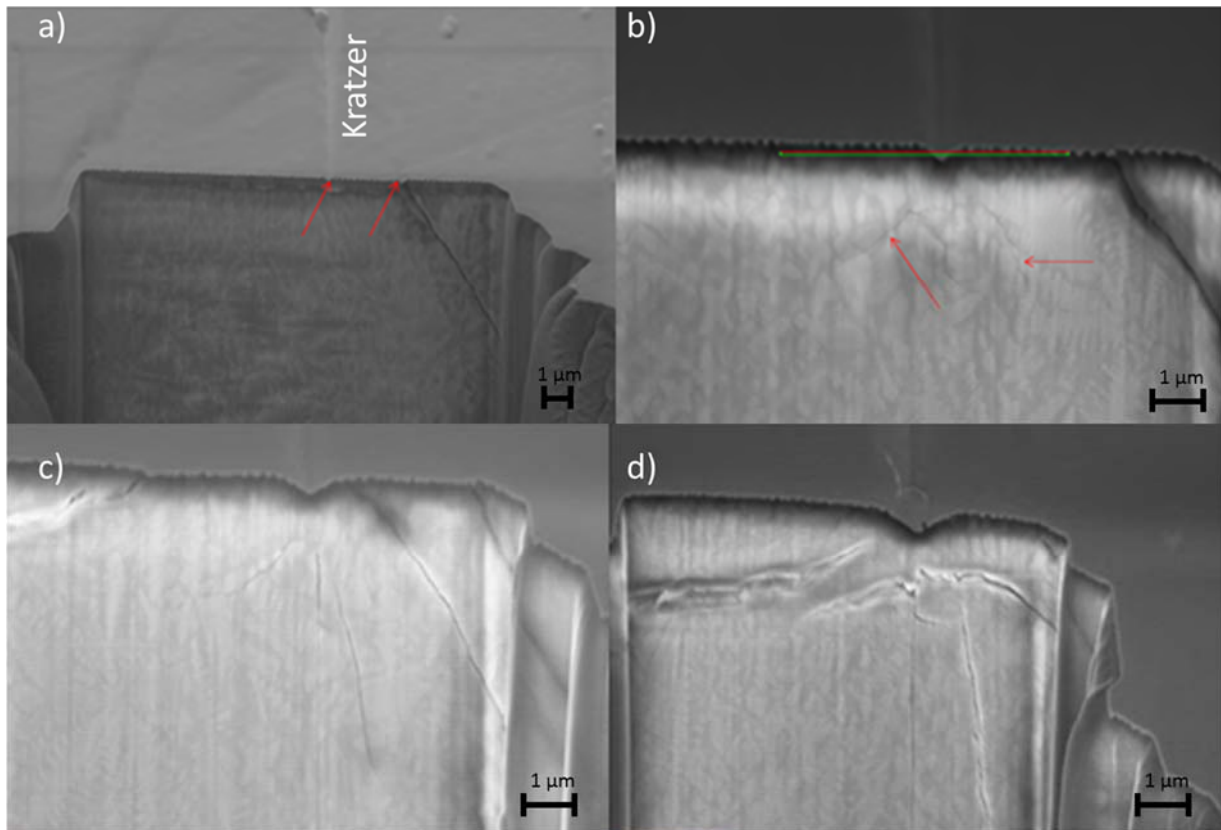


Abbildung 5.6-4: Untersuchung des Einflusses der Atmosphäre mit FIB-Behandlung zur Freilegung des Rissystems unterhalb der Oberfläche (mit Pt/Pd besputtert und während des FIB-Abtrags mit Kohlenstoff nachgesputtert).

Hierbei wird deutlich, dass bei einem anfänglichen Abtrag am Kratzeranfang ein kleines Rissssystem zu erkennen ist. Mit fortschreitendem Abtrag aber, wie in d) zu sehen ist, nimmt das Rissystem sehr stark zu. Somit befindet sich unterhalb eines nicht ausgemuschten Kratzers eine große Anzahl an medianen und lateralen Rissen. Diese können bei nachträglich zugeführter Feuchtigkeit weiterwandern.

Abschließend werden die Material- und mechanischen Eigenschaften der Grüngläser und der verschieden keramisierten Glaskeramik der zwei MAS- Zusammensetzungen R83-S39-1,5-2,5 und R83-S39-3-5, sowie der LSP-Zusammensetzung werden in der folgenden Tabelle 5.6-2 aufgelistet.

Tabelle 5.6-1: Überblick über die Gefüge- und Materialeigenschaften.

Zusammensetzung	Max. Keramisierung-temperatur	Dichte (g/cm³)	Domänen-größe von Spinell bzw. Lithium-disilikat XRD (nm)	Rauigkeit R_a unpolierte Probe (nm)	Rauigkeit R_a polierte Probe (nm)
R83-S39-1,5-2,5	0	2,7	n.b.		
	850	2,7	n.b.		
	900	2,7	n.b.		
	950	2,7	n.b.		
	975	2,8	36,5		
	980	2,7	35,7		
	985	2,7	35,6		
	990	2,8	37		
	995	2,8	36		
	1000	3,0	36,6		
	1025	3,0	37,8		
	1050	3,0	44,9		
	1075	3,0	42,6		
	1100	3,0	35,8		
	1125	3,0	37,5		
	1150	2,9	42,4		
	1200		n.b.		
	1250	2,8	n.b.		
	1300	2,5	n.b.		
	1350		n.b.		
R83-S39-3-5	0	2,83	n.b.	0,58	
	900	2,82	n.b.		
	950	2,84	n.b.		
	960	2,88	n.b.		
	963	2,96	30,63		
	966	3,05	22	107±15	195
	969	3,05	8,18	141±24	
	970	3,01	9,9	145±57	80

	980	3,03	10	152±55	69
	990	3,04	12	101±14	139
	1000	3,04	9,77	101±24	605
	1025	3,03	7,33		
	1050	3,03	8,11	136±35	842
	1075	3,03	7,73		
	1100	3,03	11,37		
	1125	3,05	12,12		
	1150	3,04	9,23		
	1175		6		
	1225		10	787±114	513
	1250	2,84	17,43		
	1300	2,75	17,4	591±56	40
LSP	0	2,34	0		
	500	2,33	0		
	550	2,34	0		
	560	2,34	0		
	575	2,36	53,04		
	590	2,38	60,9		
	600	2,39	80		
	700	2,38	78,72		
	800	2,39	81,8		
	900	2,39	92,43		
	1000		98,58		
	1010	2,41	118,8		

Tabelle 5.6-2: Überblick über die mechanischen Eigenschaften.

Zusammen- setzung	Max. Keramisierung- temperatur	Härte (GPa)	E- Modul (GPa)	Poisson- zahl	AW _K poliert (N)	AW _K unpoliert (N)	CR (N)	K _{IC} (MPa m ^{1/2})
R83-S39- 1,5-2,5	0	8,2±0,6	117	0,28± 0,05	6,4		7±0,2	1,06
	850	7,8±1,3	115	0,28± 0,05	6,6		7,5±0,12	
	900	7,9±0,4	116	0,28± 0,05	7		6±0,14	0,95
	950	8,3±0,6	116	0,28± 0,05				0,9

	975	10,5±1,01	122	0,26± 0,05	4,2		2,8 ±0,18	1,11
	980		120	0,26± 0,05	5,3			
	985		116	0,25± 0,05	5,4			
	990		115	0,26± 0,05	5,5			
	995		125	0,24± 0,05	6			
	1000	13,4±1,4	167	0,2± 0,05	4,8		2,2 ±0,21	1,23
	1025	18,1±1,5	169	0,21± 0,05	4,5		2,4±0,13	
	1050	14,3±1,2	162	0,22± 0,05	4,7		3,5±0,24	
	1075	14,9±1,1	164	0,22± 0,05				
	1100	15,2±0,9	166	0,22± 0,05	5		3,2±0,2	1,26
	1125	15,2±1,2	168	0,22± 0,05				
	1150	15,6±1,5	169	0,21± 0,05	4,7		4±0,2	
	1200		-*					
	1250	9,3±0,9	-*		11		4±0,12	1,89
	1300	8,6±0,8	-*		11		10±0,26	
	1350		-*		11		10±0,2	
R83-S39-3- 5	0	8,0±1,5	117	0,27± 0,05	6,3			
	900		116	0,27± 0,05		6,3		
	950		119	0,26± 0,05		3,5		
	960	8,2±1,5	125	0,25± 0,05	4,8	3,4		
	963		137	0,25± 0,05	5,7	3,6		
	966	9,5±1,3	148	0,23± 0,05	6,2	3,8		

	969	10,2±0,9	148	0,23± 0,05	5,4	3,5		
	970		145	0,23± 0,05	6,2	3,8		
	980	9,9±1,3	150	0,21± 0,05	6,5	2,6		
	990	9,9±1,5	151	0,21± 0,05	4,7	2,9		
	1000	10,3±1,9	150	0,20± 0,05	4,5	2,7		
	1025		150	0,20± 0,05		2,8		
	1050	10,8±1,6	148	0,21± 0,05	4,5	2,6		
	1075		149	0,21± 0,05		3,6		
	1100	11,1±1,3	149	0,21± 0,05	5,8	3,5		
	1125		155	0,2± 0,05		3,8		
	1150	10,4±0,9	152	0,19± 0,05	6,2	2,8		
	1175		-*					
	1225		-*		8			
	1250		-*			11		
	1300	9,2±1,5	-*		11	11		
LSP	0	7,5±0,39	78,1	0,24± 0,05	5,4			
	500	7,6±0,68	78,0	0,23± 0,05	5,4			
	550		77,9	0,24± 0,05	2,6			
	560	7,5±0,51	78,2	0,23± 0,05	3,2			
	575	7,6±0,82	85,4	0,21± 0,05	3			
	590	7,3±0,4	-*		2,9			
	600	6,8±0,65	-*		1,8			
	700	7,1±0,47	-*		7			
	800	6,7±0,64	-*		7,1			
	900	6,7±0,3	-*		11			

	1000		-*		11			
	1010	6,4±0,48	-*		11			

*nicht bestimmbar

6. Diskussion

Der Umfang der untersuchten Gläser und Glaskeramiken deckt folgende Kristallisationsstufen ab:

- a) Kristallphasenanteil unterhalb 5 vol% - Grünglas mit isolierten Partikeln
- b) Kristallphasenanteil unterhalb 40 vol% - Zweiphasen-Material nahe der Perkolationsgrenze
- c) Kristallphasenanteil oberhalb 40 vol% - Mikrogerissenes Gefüge

Diese drei Stufen werden in der nachfolgenden Abbildung 6-1 anhand REM-Aufnahmen verdeutlicht.

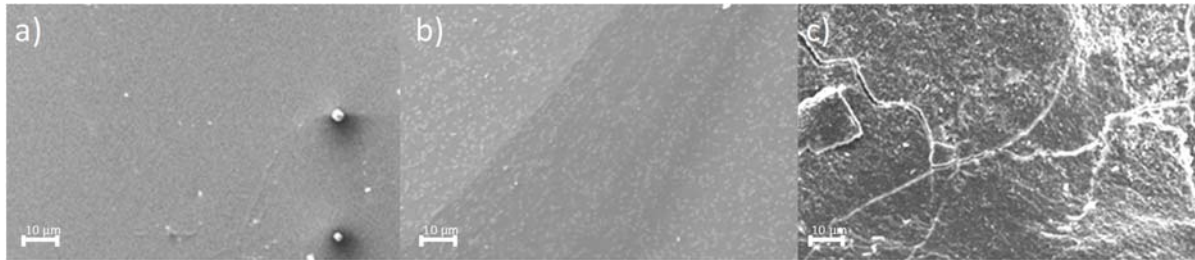


Abbildung 6-1: Kristallisationsstufen im MAS-System a) Grünglas, b) Zweiphasen-Material und c) Gefüge mit Mikrorissen

Wird nun der Einfluss des Kristallphasenanteils auf den AW_K , K_{IC} und CR -Wert, betrachtet, ergibt sich der Zusammenhang in Abbildung 6-2 für die polierten R83-S39-1,5-2,5 -Proben. Der Verlauf der Kratzerbreite über die Kristallphasenentwicklung ist ebenfalls abgebildet. Die Kristallisationsstufe b) ist in grau markiert und c) mit einer gestrichelten Linie.

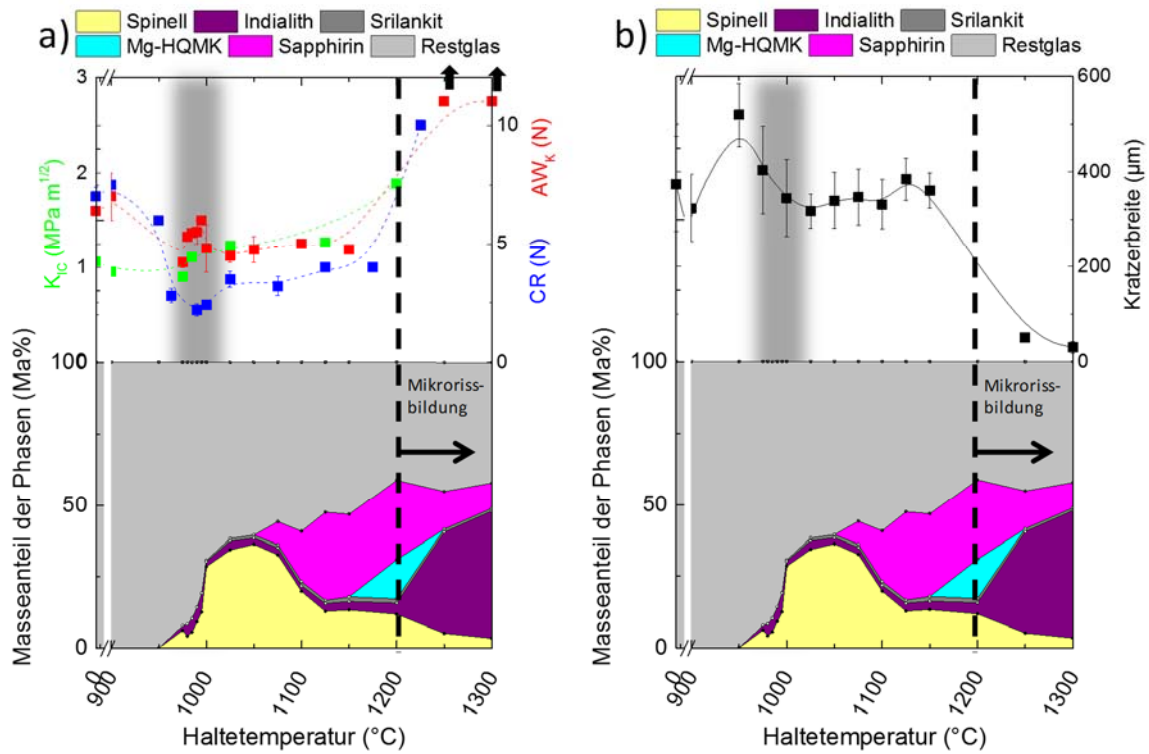


Abbildung 6-2: Verlauf des a) AW_K -, CR - und K_{IC} -Wertes und b) der Kratzerbreite über die Kristallphasenentwicklung R83-S39-1,5-2,5 (poliert).

Zum Vergleich hierfür wird der AW_K -Wert über die Kristallphasenentwicklung für die polierte R83-S39-3-5-Glaskeramik und der Verlauf der Kratzerbreite in Abbildung 6-3 aufgetragen.

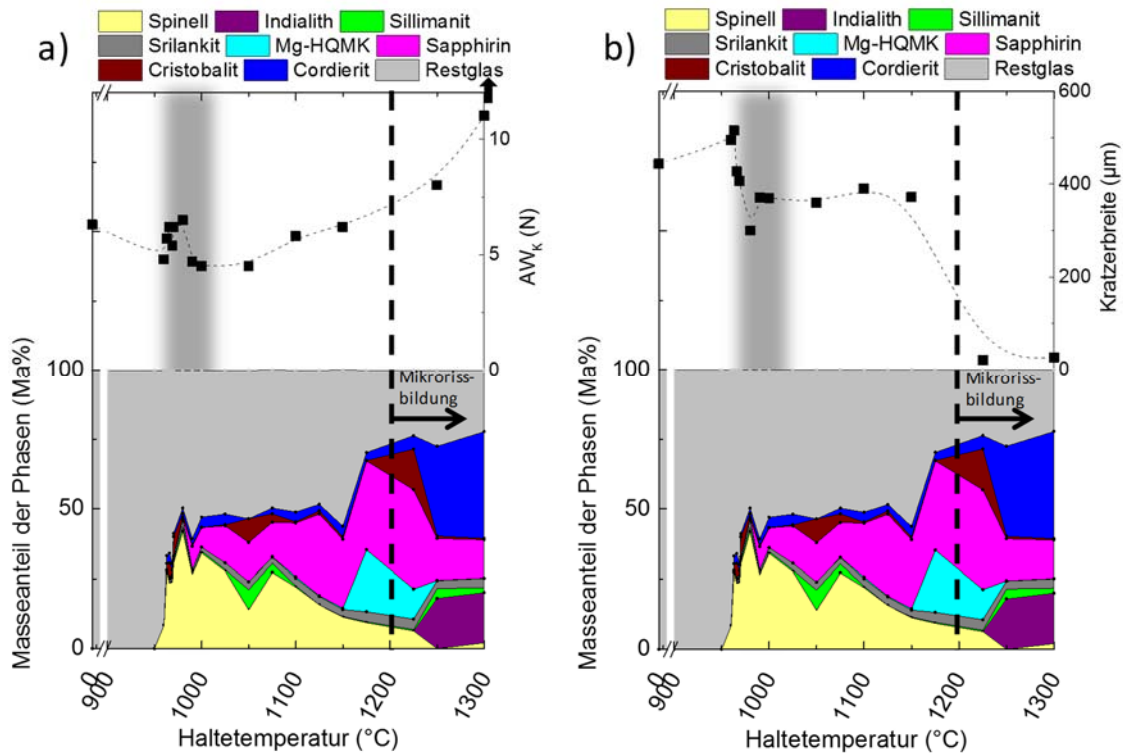


Abbildung 6-3: Verlauf des a) AW_K -Wertes und b) der Kratzerbreite über die Kristallphasenentwicklung R83-S39-3-5 (poliert).

Für beide Zusammensetzungen nimmt der AW_K -Wert bei der Keramisierung oberhalb T_g ab, wobei die Kratzerbreite zunimmt. Mit dem Anstieg des Kristallphasenanteils in der Kristallisationsstufe b) steigt der AW_K -Wert an wobei die Kratzerbreite bei beiden MAS-Glaskeramiken abnimmt. Hierbei zeigt sich wiederum die direkte Korrelation zwischen AW_K und der Kratzerbreite. Daraufhin flacht der AW_K -Wert ab, bis er zwischen 60 Ma% und 80 Ma% stark ansteigt bis zu Werten oberhalb 11 N mit gleichzeitiger Abnahme der Kratzerbreite.

Bei dem Vergleich der rissabhängigen Größen (Abbildung 6-2 a) ist zu sehen, dass AW_K in der Kristallisationsstufe b) mit K_{IC} ansteigt, wobei CR abnimmt. Dies kann durch die Art des Rissystems begründet werden. Sowohl bei AW_K als auch bei K_{IC} ist die Ausbildung von medianen Rissen entscheidend, bei CR nur die radiale Rissausbildung. Ebenfalls wird ersichtlich, dass mediane Risse gegenüber der Ausbildung von ersten Kristallen und deren eingebrachten Spannungszustand empfindlicher sind im Vergleich zu radialen Rissen. Dies wird durch den ungestörten Verlauf von CR in der Kristallisationsstufe b) erklärt.

Vergleichend dazu ist für die einphasig kristallisierende LSP-Zusammensetzung der Verlauf des AW_K -Wertes über den Kristallphasenanteil in der nachfolgenden Abbildung 6-4 gezeigt. Die Kristallisationsstufe b) ist gleichermaßen in grau markiert. Die gestrichelt markierte Kristallisationsstufe c) liegt bei der LSP-Glaskeramik bereits bei 600 °C

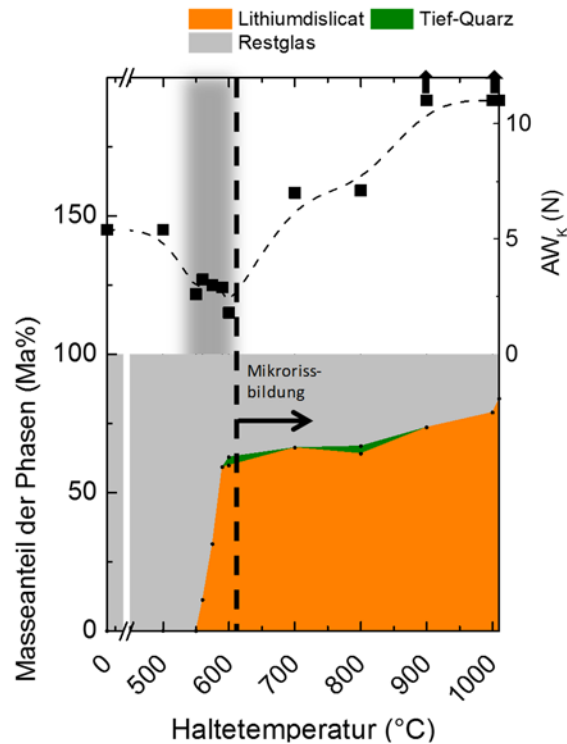


Abbildung 6-4: Verlauf des AW_K -Wertes über die Kristallphasenentwicklung für die LSP-Zusammensetzung.

Der AW_K -Wert beim Ausgangsglas der LSP-Zusammensetzung liegt ebenfalls im Bereich von 6 N. Daraufhin sinkt der AW_K -Wert bei der LSP-Glaskeramik bei mittlerem Kristallphasenanteil auf 2 N, wobei er bei der MAS-Glaskeramik um einen Wert von 5 N sich bewegt. Auffällig ist, dass ab der Kristallisationsstufe c) der AW_K -Wert der MAS- und LSP-Glaskeramik bei 7,5 N liegt. Ab 70 Ma% liegt er oberhalb 11 N.

Die Gegenüberstellungen der AW_K der MAS und LSP-Glaskeramiken sollen Aufschluss über den Einfluss des Gefüges geben. Wird die Kristallisationsstufe a) im AW_K -Verlauf betrachtet, so ergeben sich ähnliche Werte für das MAS- und LSP-Glas. In der Kristallisationsstufe b) zeigt sich eine Diskrepanz im AW_K -Wert zwischen der MAS- und LSP-Glaskeramik, welches nach dem Ausschlussverfahren zu erklären ist. Würde der Unterschied in der Kristallform oder an der Kristallphase liegen, hätten wir bei den unterschiedlich keramisierten MAS-Glaskeramiken nicht das nahezu identische Verhalten im AW_K . Falls der Kristallphasenanteil verantwortlich für den Unterschied wäre, würde der Wert kontinuierlich ansteigen, da bei der MAS- sowie LSP-Glaskeramik der Anteil sich um ca. 10 Ma% verändert der AW_K aber nicht. Die Spannung wird nach den noch folgenden Spannungsmessungen ebenso ausgeschlossen, da die LSP-Glaskeramik geringere Spannungen als die MAS-Glaskeramik aufweist. Somit kann die einzige Erklärung die Glaszusammensetzung sein. Ungeklärt hierbei ist aber, weshalb die AW_K der MAS- und LSP-Grünläser sich wenig unterscheidet. Die dritte Kristallisationsstufe c) weist bei beiden Glaskeramiktypen Werte oberhalb 11 N auf. Generell kann der Einfluss der Kristallform auf die Ausmuschelung trotz unterschiedlicher MAS- und LSP-

Kristalle, durch den gleichen Verlauf im AW_K -Wert in diesem Fall ausgeschlossen werden, wie Details der Rissspitzenverläufe in Abbildung 5.4-1 zeigen.

Apel et al. [Apel08] untersuchten den Rissverlauf einer Lithiumdisilikat-Glaskeramik mit einem Kristallphasenanteil von 60-70 vol%. Nach Abbildung 6-5 a) und b) ist ein gleichmäßiger Rissverlauf ohne Rissablenkung, Rissüberbrückung oder Rissverschiebung zu sehen. In Abbildung 6-5 c) läuft der Riss nur durch die Glasphase, welches somit ein intergranularer Prozess ist, wie bereits in dieser Arbeit für die LSP-Glaskeramik festgestellt (Abbildung 5.4-1).

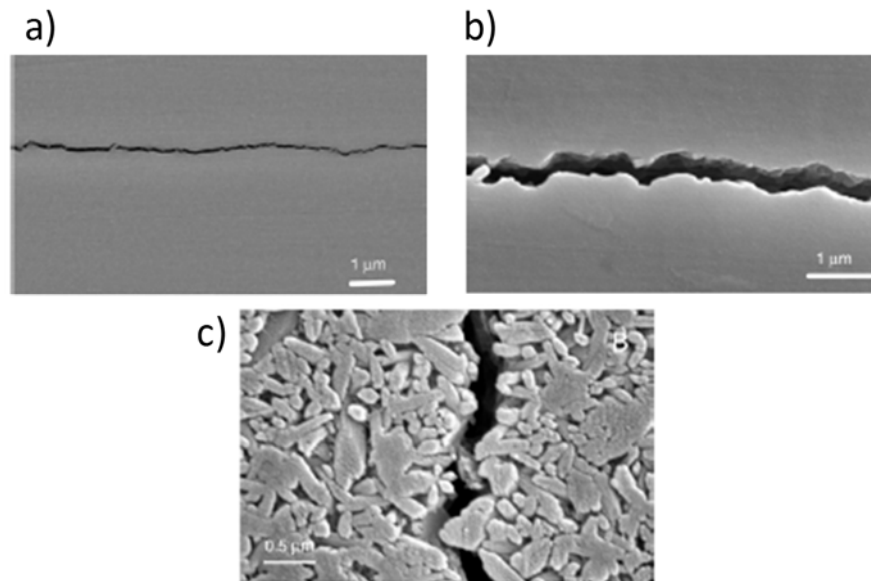


Abbildung 6-5: Rissverlauf in einer Lithiumdisilikat-Glaskeramik a) durchlaufender Riss ohne Mikrorissverschiebung b) geschlängelter Verlauf und c) Wandern durch die Glasphase [Apel08].

Durch den intergranularen Rissverlauf der LSP-Glaskeramik wird nach Apel et al. eine hohe Biegebruchfestigkeit vermutet und gegenüber den anderen untersuchten Glaskeramiken (Apatit und Leucit) erhalten. Dieses kann auch auf die rissabhängige Ausmuschelungswahrscheinlichkeit übertragen werden. Da die MAS-Glaskeramik in der Kristallisationsstufe b) Unterschiede zur LSP-Glaskeramik zeigt, kann abgeleitet werden, dass der Rissverlauf der MAS-Glaskeramik, welcher ebenfalls intergranular verläuft (Abbildung 5.4-2), noch höhere Kräfte bedarf.

Des Weiteren liegt ein Blick in die Literatur zum besseren Vergleich der vermessenen rissabhängigen Werte nahe. Der CR -Wert für die MAS-Grüngläser lag bei ca. 7 N, hierzu gibt es in der Literatur einige Untersuchungen mit Werten bei CR von 1 bis 20 N unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) [Poet15, Stri13]. Typische K_{IC} -Werte für Gläser, welche nach der Chevron-Methode und 4-Punkt-Biegung vermessen wurden, liegen zwischen 0,46 bis 0,93 $\text{MPa m}^{1/2}$ nach Vullo et al. [Vullo04]. Hierbei liegt der Wert für das Ausgangsglas von 1,06 $\text{MPa m}^{1/2}$ vergleichsweise hoch. Dittmer et al. [Ditt11] erhielt mit der Vier-Punkt-Biegung und ohne einen Anriss einer SiO_2 reicheren MAS-Glaskeramik Werte um 2,1 $\text{MPa m}^{1/2}$, welche mit dem hier ermittelten Wert von 1,89 $\text{MPa m}^{1/2}$ ein wenig höher sind.

Im folgenden Schritt gilt es zu diskutieren, weshalb der Rissverlauf entlang der Kristalle stattfindet und inwiefern die untersuchten Materialkenngrößen Einfluss daran nehmen. Die Frage hierbei ist, ob dies ein Produkt der aufgebauten Spannung ist (α) oder ob die elastischen (E , ν) sowie materialspezifische (ρ) Parameter eine größere Wirkung auf den Rissfortgang haben. Bekannt ist, dass der Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Kristallite und der Glasphase Einfluss auf die Eigenspannung durch den Abkühlprozess hat und damit den Rissfortgang beeinflusst.

Der spannungsinduzierten Rissfortgang kann mithilfe eines Modells nach Serbena et al. [Serb12] durch die Verspannung bzw. den Verzug beim Abkühlen, induziert durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, bestimmt werden. Dabei ergibt eine höhere thermische Ausdehnungskonstante der Kristalle gegenüber der Matrix einen Rissverlauf durch die Glasmatrix und eine niedrigere thermische Ausdehnungskonstante der Kristalle als der Glasmatrix einen Rissverlauf durch die Kristalle (Abbildung 6-6).

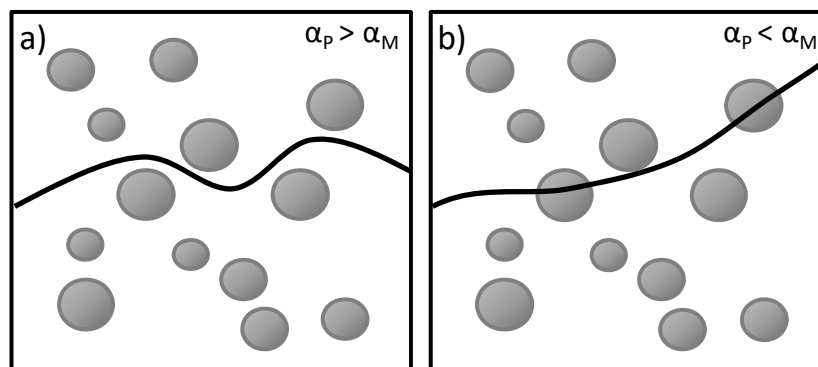


Abbildung 6-6: Schematischer Rissverlauf wenn a) die thermische Ausdehnung der Kristalle (α_p) größer ist als der Glasmatrix (α_M) und b) umgekehrt [angelehnt an Serb12].

In Tabelle 5.3-3 sind die Daten der thermischen Ausdehnungskonstanten für die Glasmatrix und der Kristalle sowie die Differenz dargestellt. Bei dem Vergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Matrix und Kristall sind die Werte der Matrix immer geringer als die der Kristalle. Somit würden nach Serbena et al. sich die Kristalle stärker zusammenziehen als die Matrix und somit eine tangentielle und radiale Zugspannung im Inneren hervorrufen (Abbildung 6-7). Die radiale Spannung in der Matrix würde ebenfalls im Zugbereich liegen und mit höherer Entfernung vom Kristall abfallen. Die tangentielle Spannung (grün markiert) in der Matrix in unmittelbarer Nähe des Kristalls befindet sich im Druckbereich, denn das Material hat ausreichend Platz durch den höheren Schrumpf der Kristalle. Unter diesem Gesichtspunkt würde der Riss entlang der Kristalle durch die Matrix fortschreiten und nicht durch die Kristalle und zwar getrieben durch die radiale Zugspannung (rot markiert) (Abbildung 6-7). Dies ist anhand der REM-Abbildung in Abbildung 5.4-2 ebenfalls zu erkennen.

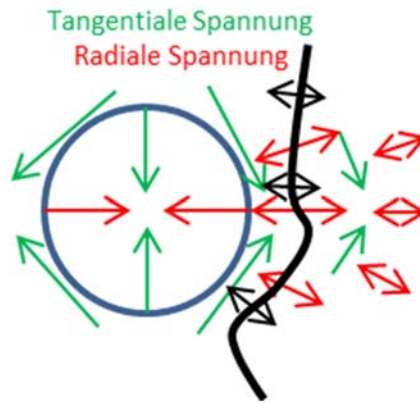


Abbildung 6-7: Tangentialer und radialer Spannungsverlauf für den Fall einer geringeren thermischen Ausdehnung der Matrix als der Kristalle [nach dem Modell von Serb12].

Die Messung der Spannungen mittels Vier-Kreis-Goniometer und die Berechnungen nach Serbena im Kristall und im Restglas ergaben eine Druckspannung in der Matrix und somit einer Zugspannung in den Kristallen, siehe Abbildung 5.2-8 und Abbildung 5.3-4. Der Riss wird somit bevorzugt entlang der Kristalle mit der radialen und weitreichenderen Spannung wandern und durch die Umlenkung Energie abbauen. Auffällig hierbei ist, dass sowohl bei den Spannungsbetrachtungen nach Serbena als auch bei den Vier-Kreis-Goniometermessungen die Druckspannungen im Kristall bei hohen Keramisierungen (1750 °C/5 min) höher werden. Dies deutet auf eine höhere tangentielle Spannung außerhalb des Kristalls hin und beeinträchtigt somit den Rissfortgang bei höheren Keramisierungen. Dies ist wiederum ein Indiz für die hohe AW_K bei hohen Keramisierungen.

Bei einem Vergleich mit der Literatur wurde nach Serbena et al. für eine gesinterte LAS-Glaskeramik mit einem Kristallphasenanteil von 67 Ma% ein Wert von -90 MPa (Druckspannung) für die Spannung in den Kristallen erhalten mittels Röntgenstrukturanalyse unter Verwendung von Synchrotronstrahlung [Serb11B]. Roos et al. [Roos07] erhielt bei den Spannungsuntersuchungen einer LAS-Glaskeramik mit zusätzlichem MgO und ZnO via 4-Kreis-Goniometer Werte mit über 90 vol% Kristallphase Spannungswerte von -23 bis -58 MPa. Für eine niedrig keramisierte 17,2 Na₂O-32,1 CaO-48,1 SiO₂-2,5 P₂O₅ (Mol%)- Glaskeramik ergaben sich ein experimenteller Wert von 150 MPa und berechneter Wert von 160 MPa (Zugspannung) [Mast96].

Ebenso ist die Höhe der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten interessant. Zu Beginn liegt die Differenz bei 2,5 ppm/K, der Wert steigt auf 3,11 ppm/K und sinkt bei einer Keramisierung von 1250/5 min auf 0,23 ppm/K. Dieser geringe Unterschied und der damit verbundene geringe Spannungsaufbau begünstigen den Stillstand des Risses nach Rissinitiierung und erklären ebenfalls den hohen AW_K -Wert bei dieser Keramisierung. Bei der LSP-Zusammensetzung deckt sich die thermische Ausdehnung des Ausgangsglases von 10-11 ppm/K mit der des reinen LS2-Kristalls von 11,4 ppm/K [Fren87]. Der Rissverlauf sollte somit gleichermaßen durch das Glas und durch die Kristalle stattfinden, welches in Abbildung 5.4-3 nochmal verdeutlicht wird entgegen Apel et al. [Apel08]. Im Realfall erfährt der Riss unterschiedliche Verspannungen durch das passieren entlang verschiedener Kristallarten die verschiedene Spannungszustände hervorrufen [Visi06].

Wie weitreichend die Spannungszone außerhalb der Kristalle ist wurde nach der Gleichung von Serbena et al. berechnet, welche in Abbildung 5.2-9 gezeigt ist. Hierbei wird die radiale Spannung berechnet, welche weitreichender ist, da die tangentielle Spannung mit einem Faktor von zwei zusätzlich abfällt. Daraus ergibt sich für drei unterschiedliche Keramisisierungen die in Abbildung 6-8 gezeigten radialen Spannungsverläufe in und außerhalb der Kristalle. Für den Radius R wurde der durchschnittliche Radius der Spinell-, Sapphirin- und Cordieritkristallite aus Tabelle 5.6-1 verwendet.

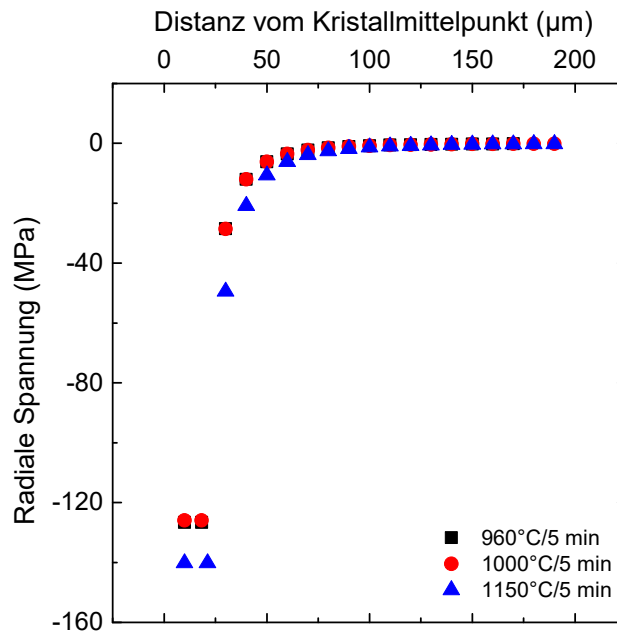


Abbildung 6-8: Radiale Spannung der Kristalle und deren Abfall außerhalb des Kristalls mit dem Abstand r für mittlere Kristallphasenanteile, berechnet für R83-S39-3-5 nach Mast96.

Das zu erkennende Plateau der radialen Spannung bei niedrigem Radius für die drei Keramisisierungen liegt bei den in Abbildung 5.3-4 berechneten Werten. Weiterhin findet der Abfall bei unterschiedlichen Startpunkten statt, da die Spinellkristalle bei 960 °C/5 min und 1000 °C/5 min eine Größe von 36,5 µm und bei den höheren Temperaturen von 42,4 µm besitzen. Die radiale Spannung für die Keramisierung 960 °C/5 min und 1000 °C/5 min besitzt bei einem Abstand von 70 µm eine radiale Spannung unter 1 MPa, wobei bei der hohen Keramisisierungen diese Spannung erst bei 90 µm erreicht wird. Festzustellen ist, dass der verspannte Bereich doppelt so groß ist wie der Kristall selbst. Nach Serbena et al. [Serb12] befand sich das Abklingen der Spannung bei $r/a = 2$. Einen Vergleich für radiale Zugspannung und tangentielle Druckspannung gibt es im Fall von einer $1\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ -Glaskeramik nach Peitl et al. [Peit12]. Hierbei sind die Höhe der tangentialen Druckspannung niedriger bei -125 MPa und die der radialen Zugspannung bei 140 MPa (niedriger Kristallphasenanteil).

Ab welchem Kristallphasenanteil die spannungsbehafteten Bereiche sich überlagern kann in der folgenden Abbildung 6-9 entnommen werden. Das Volumen wird anhand des Abstandes vom Kristall bei einer radialen Spannung unterhalb 1 MPa aus Abbildung 6-8 gewählt. Hierfür werden zur Berechnung des Kristallvolumens die durchschnittlichen Kristallitgrößen von Spinell, Sapphirin und Cordierit verwendet (ca. 40 µm).

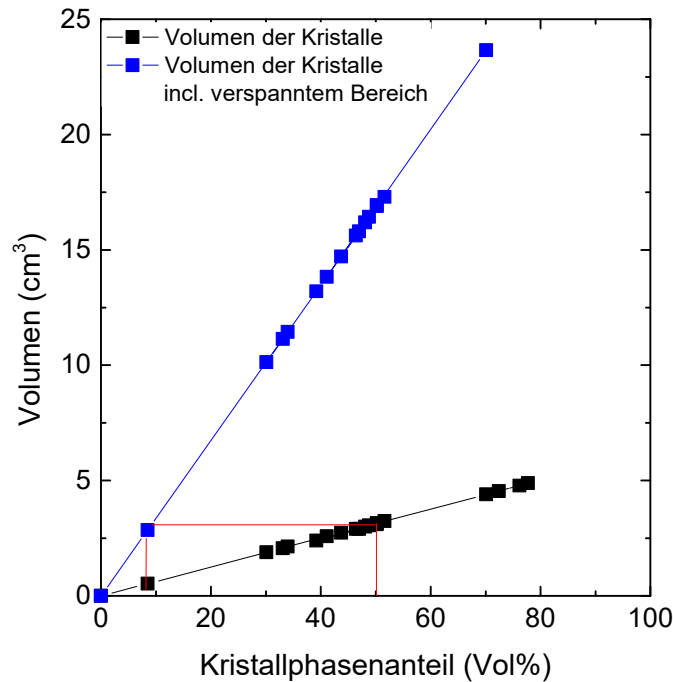


Abbildung 6-9: Volumen der Kristalle und des eigenspannungsbehafteten Bereiches incl. Kristalle im R83-S39-3-5-System über den Kristallphasenanteil.

Anhand der Perkolationstheorie sollten sich bei ca. 50 vol% die Kristalle berühren. Dies würde für den Kristall mit verspannter Schale eine frühzeitige Berührung bereits bei ca. 10 vol% bedeuten. Dies würde den starken Abfall in der AW_K bei einer Keramisierung von 960 °C/5 min und einem Kristallphasenanteil von 9 vol% erklären. Hierbei wird auch vermutet, dass der Riss entlang der Kristalle und somit in dem verspannten Bereich sich fortpflanzt und nicht mittig durch die Glasmatrix verläuft.

Bei der Untersuchung des E-Moduls der einzelnen Komponenten wird beobachtet, dass der E-Modul der Glasmatrix immer geringer ist als der durchschnittliche E-Modul der Kristalle. Somit bewegt sich der Riss durch das weniger steife Material und zwar durch die Glasmatrix und nicht durch den steiferen Kristall (Modulwechselwirkung) [Herm11, Roes08]. Dies wird durch die REM-Abbildung der Risspitzen bei verschiedenen Kristallphasenanteilen untermauert (Abbildung 5.4-2). Die Differenz im E-Modul der Glasmatrix zum Kristall nimmt mit einem anfänglichen Wert von 76 GPa auf 39 GPa ab. Dies heißt, dass es am Anfang zu einer Abstoßung des Risses durch die Kristalle kommt (Rolle der Initiatoren), diese Abstoßung aber mit der Absenkung der E-Moduldifferenz minimiert wird. Insgesamt gesehen wird das gesamte Material ab 34 Ma% durch einen Wert um 150 GPa steifer. Dies widerspricht dem niedrigen AW_K -Wert. Anscheinend hat der Unterschied in der Steifigkeit der Matrix und der Kristalle Einfluss auf den Rissfortgang. Andererseits zeigt die Gesamtsteifigkeit des Materials keinen Einfluss auf die Rissinitiierung. Dies wird durch den gegensätzlichen Verlauf im E-Modul zwischen der MAS- und LSP-Glaskeramik unterstrichen.

Die Poissonszahl wird für das Restglas kleiner und die Differenz zur Poissonzahl der ganzen Glaskeramik bleibt nahezu gleich im Bereich zwischen 0,3 und 0,5. Durch die Senkung der Poissonzahl im Restglas verstärkt sich der Anteil an Verdichtung im Material ebenfalls und beeinflusst den dreiachsigen Spannungszustand, indem das Material weniger zur lateralen Rissbildung neigt [Roes08, Roux15]. Ein direkter Bezug zur Änderung der Poissonzahl durch die Änderung der Kristallphasenart ist nicht zu erfassen. Generell hat Glas die Möglichkeit zu verdichten, wenn eine Druckspannung darauf wirkt. Je kleiner die Poissonzahl und je höher der Anteil an Verdichtung, desto stärker wird der Rissbildung entgegen gewirkt. Trotz dessen reagiert ein Glas mit niedriger Poissonzahl auf eine zu hohe Druckspannung mit einem Ablösen der Kristalle von der Matrix, welches das Risswachstum unterstützt. Hierzu muss ein Blick auf die Haftung zwischen Kristall und Matrix geworfen werden. Die Ergebnisse decken sich mit Profilaufnahmen via Lasermikroskop von Vickerseindrücken für verschieden keramisierte R83-S39-3-5-Proben in Abbildung 6-10. Hierbei ist deutlich zu sehen, dass das Material verdichtet wird für die verschiedenen keramisierten Zustände und dass es zu keinem „pile-up“ Effekt, somit Materialanhäufung, durch Scherungsprozesse kommt [Roux15].

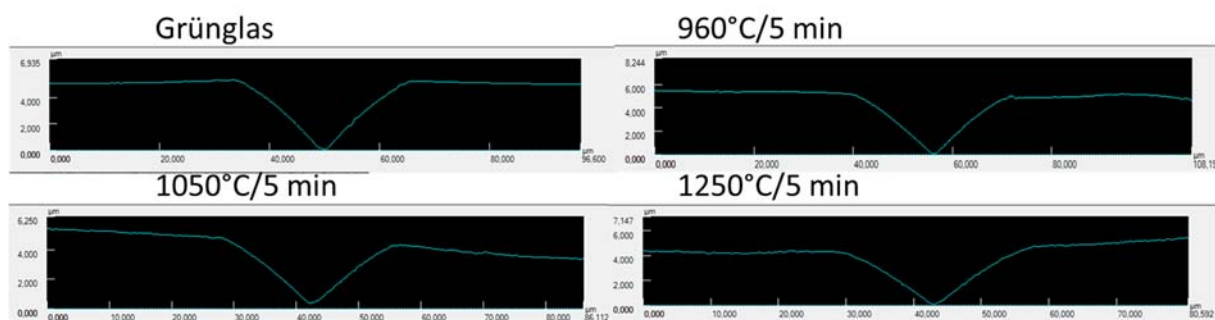


Abbildung 6-10: Profilaufnahme mittels Lasermikroskopaufnahmen von Vickerseindrücken (9,81 N) für verschiedene Keramisierungen der R83-S39-3-5-Zusammensetzung.

Bei der LSP-Zusammensetzung konnten der E-Modul und die Poissonzahl nur bis zu einer Keramisierung von 575 °C/5 min bestimmt werden. Daher ist eine Vorhersage nur im Anfangsbereich möglich. Der E-Modul des Ausgangsglases beträgt 78,1 GPa, wobei der E-Modul des reinen Kristalls anhand einer 99% kristallisierten LS-Glaskeramik auf 127 GPa geschätzt wird. Somit ist der Kristall steifer als die Matrix und der Riss wird während der Fortpflanzung in die Glasmatrix zurückgedrängt.

Kato et al. [Kato10] beschreibt, dass der Einfluss auf die Rissentstehung weniger der Änderung im E-Modul, der Härte oder der Sprödigkeit zuzuschreiben ist, sondern der Dichte. Durch die Möglichkeit des Verdichtens wird die Restspannung um den Indenter herum abgebaut, welches letztendlich zur Minimierung der Rissinitiierung und somit zur Steigerung des CR -Wertes und des AW_K -Wertes führt.

Bei der Betrachtung der Dichte konnte für die beiden MAS-Zusammensetzungen festgestellt werden, dass für mittlere Kristallphasenanteile die Dichte im Vergleich zum Ausgangsglas angestiegen ist (Abbildung 5.2-10). Bei hohen Kristallphasenanteilen wird das flüssige Restglas in kleinen Zwickelbereichen isoliert und kann beim Abkühlen aufgrund des Unterschieds im thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht mehr den gesamten Raum einnehmen. Es kommt zur Porenbildung

bzw. Mikrorissen zwischen Kristallen und Restglas. In der Folge nimmt ab einer Keramisierung von 1200 °C/5 min die Dichte ab und zwar unterhalb des Wertes vom Ausgangsglas. Hierbei kann das poröse Volumen unter einem Belastungszustand verdichtet bzw. als eine Art elastische Feder reagieren. Ebenso verlaufen an diesen Stellen Risse ins Leere und verlieren Energie für den weiteren Rissfortschritt. Somit ergibt sich zwischen Dichte und der AW_K der in Abbildung 6-11 gezeigte Verlauf. Die Kristallisationsstufe c) (mikroporöses Gefüge) ist besonders gekennzeichnet.

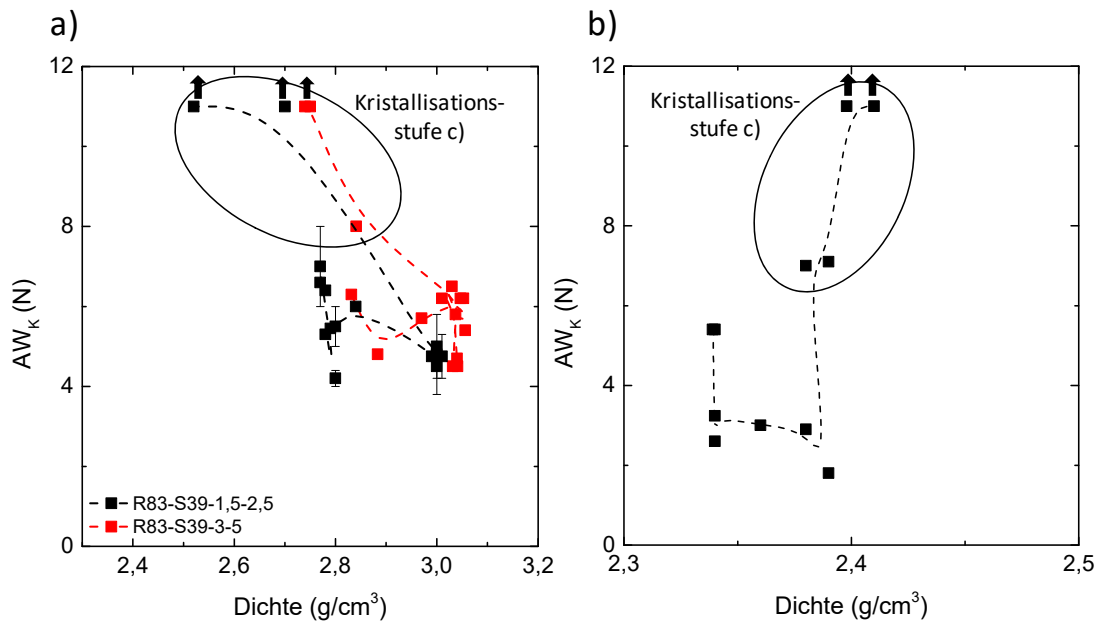


Abbildung 6-11: AW_K -Wert als Funktion der Dichte für die a) R83-S39-1,5-2,5- (schwarz), R83-S39-3-5-(rot) und b) LSP-Glaskeramik .

Hieran wird deutlich, dass die Dichte der R83-S39-3-5- gegenüber der R83-S39-1,5-2,5-Zusammensetzung höher ist, was durch den höheren Keimbildneranteil zu erwarten ist. Weiterhin ist ein starker Abfall mit der Erhöhung der Dichte für beide MAS-Zusammensetzungen zu sehen. Der höchste AW_K -Wert wird bei 2,4 bis 2,6 g/cm³ erhalten.

Wird der Dichteverlauf im Dreiphasensystem aus Abbildung 5.3-2 betrachtet, kann im ersten Schritt für die Änderung in der Dichte festgestellt werden, dass mit der SiO_2 -Anreicherung das Material weitmaschiger und somit weniger dicht wird. Somit ist das Restglas des Materials höher verdichtbar. Mit dem Verschieben in den Al_2O_3 -reichen Bereich wird das Restglas SiO_2 -ärmer und reich an Netzwerkwandlern, was zu einem geringen Teil Scherprozesse begünstigt. Dieser Anteil ist aber so gering, auch durch den geringen Anteil an Restglasphase bei hohen Keramisierungen (>1750 °C/5 min), dass er in den Profilaufnahmen von Vickerseindrücke mittels Lasermikroskop nicht sichtbar wird (Abbildung 6-10).

Die Dichte der LSP-Zusammensetzung ist niedriger und steigt bei höherer Keramisierung an. Die Dichten bei hohen AW_K -Werten liegen im Bereich von 2,4 – 2,5 g/cm³. Im Allgemeinen wird sich der Riss entlang des Materials mit der niedrigeren Dichte fortpflanzen. Dies hat zur Folge, dass theoretisch der Riss bei niedrigen Kristallphasenanteilen durch die Glasmatrix und bei hohen

Kristallphasenanteilen durch die Kristalle wandern würde. Doch da die Betrachtung des E-Moduls und der Spannung hierbei noch entscheidend ist, wird der Riss sich nicht durch das Material mit hohem E-Modul fortpflanzen. Folglich wird der Riss nicht durch die Kristalle wandern, sondern sich entlang der verspannten Bereiche außerhalb des Kristalls bewegen. Weiterhin ist zu beachten, dass das Gefüge bei der höheren Dichte Mikrorisse aufweist, welche den Rissfortgang dominieren bis unterbinden.

Wird alleinig der Verlauf der Zusammensetzung des Restglases betrachtet (Abbildung 5.3-2) so stellt sich in der Kristallisationsstufe b) ein SiO_2 -reiches Gefüge ein. Dies unterstützt die Ausmuschelung des Glases, wie bereits von Pönitzsch et al. [Poen15] für die Rissbeständigkeit und das radiale Rissystem für $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systeme gezeigt. Doch mit der Al_2O_3 -Anreicherung bei höheren Kristallphasenanteilen steigt die Rissbeständigkeit und in dem Fall der MAS-Glaskeramik auch an.

Für den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die AW_K wurde festgestellt, dass die Oberflächenbeschaffenheit sich auf die Rissinitiierung des lateralen Risses und auf das Durchstoßen des lateralen Risses an der Oberfläche auswirkt. Dies bedeutet zum einen auf die Wahrscheinlichkeit der Ausmuschelung und zum anderen auf die Breite des Kratzers.

Bei der Betrachtung des Verlaufs der Rauigkeit (Abbildung 5.5-1) wurde deutlich, dass dieser von der Kristallphasenart und dem -anteil abhängig ist, sich aber nicht auf die Wahrscheinlichkeit der Ausmuschelung (Abbildung 5.5-2) auswirkt. Dementsprechend würde der AW_K -Wert durch die hohe Rauigkeit stark abfallen. Im Vergleich zu den polierten Proben ändert sich der Verlauf wenig. Der Unterschied in der Rauigkeit ist lediglich bei den hohen Keramisierungen von $1225^\circ\text{C}/5\text{ min}$ und $1300^\circ\text{C}/5\text{ min}$ am höchsten. Indialith, Cordierit sowie Sapphirin besitzen eine Mohs Härte von 7,5, wohingegen Mg-HQMK eine von 7 besitzt. Somit sollte die Polierfähigkeit ähnlich sein.

Die Diskrepanz in dem AW_K -Wert der polierten und unpolierten Glaskeramik ($1,5 - 2\text{ N}$) liegt in dem Einbringen einer Druckspannung in die Oberfläche durch die Politur begründet, welches anhand der Spannungsmessung der Oberfläche bestätigt wird (Abbildung 5.5-3). Durch das Abtragen eines Teiles der Oberfläche wird die Oberfläche durch den Druck beim Polieren mikroplastisch verformt und die Kristalle druckverspannt. Beim Poliervorgang werden die Rauigkeitsspitzen abgetragen und das Material in die Materialvertiefungen gedrückt. Die Änderung der Eigenspannung an der Oberfläche durch das Polieren wurde bereits von Yokota et al. [Yoko69] publiziert. Hierbei ist ein Hauptfaktor die lokal induzierte Druckspannung durch die Polierpartikel, welche zur lokalen Verdichtung des Materials führt. Der weitere Hauptfaktor ist der mechanochemische Effekt, der durch Auslaugung die Oberfläche chemisch verändert durch die wasserbasierende Poliermasse. Die generelle Glasfestigkeit wird nach Schula [Schu15] durch die Politur reduziert. Schula beschreibt den Poliervorgang als zusätzliches Einbringen von Oberflächendefekten in Form von kleinen Kratzern und Rissen. Die unterschiedlich resultierende Kratzerbreite bei einer unpolierten und polierten Oberfläche aus Abbildung 5.5-4 wird durch den Ort der Ankunft des Risses an der Oberfläche definiert. Bei der polierten Probe werden die lateralen Risse gleichermaßen nach außen geführt durch die Druckspannung. Bei der unpolierten Probe hängen das Wachstum der lateralen Risse örtlich von dem Spannungszustand und der Spannungsrichtung ab.

Nachdem festgestellt wurde, dass die durch die Politur eingebrachte Druckspannung die laterale Rissbildung beeinflusst aber nicht den Rissfortgang, wird ein Blick auf die Feuchtigkeit und dem damit verbundenen unterkritischen Risswachstum geworfen. Anhand der Messung der Kratzerbreite (Abbildung 5.6-1) konnte im ersten Schritt festgestellt werden, dass das Risswachstum des Ausgangsglases im Vergleich zur Glaskeramik weniger empfindlich hinsichtlich der Umgebungsfeuchtigkeit ist. Dies lässt sich durch einen relativ hohen Wert in der Kratzerbreite des Ausgangsglases im Vergleich zur Glaskeramik erklären. Dies erklärt auch den gleichbleibenden Wert bei der Messung der Kratzerbreite nach einem Tag Lagerung an Luft. Jedoch ist die Ausmuschelwahrscheinlichkeit beim Ausgangsglas niedriger. Hierbei ist die Betrachtung der Haftung zwischen den Kristallen und des Restglases von Interesse, da der Riss entlang der Kristalle verläuft, wie bereits festgestellt. Vermutet werden kann, dass an den Grenzflächen zwischen Glas und Kristall schwächere Bindungen zu brechen sind und somit bei ausreichender Feuchtigkeit der Rissfortgang leichter zu verwirklichen ist als in einem reinen Glasmaterial, welches stabilere Bindungen entgegenbringt. Die niedrige Kratzerbreite bei hohem Keimbildneranteil von 80 Ma% entspricht auch der Wahrscheinlichkeit der Ausmuschelung der MAS-Glaskeramiken mit hohem Kristallphasenanteil und somit den Robustheitsvorstellungen dieser Keramisierungsstufe.

Nun stellt sich die Frage, wie die weitere Ausmuschelung der unter inerter Atmosphäre gekratzten und anschließend 24 h an Luft gelagerten R83-S39-3-5-Proben stattfindet. Schematisch kann dies anhand Abbildung 6-12 verdeutlicht werden.



Abbildung 6-12: Schematische Darstellung der zweiten möglichen Ausmuschelung bei Lagerung an Luft.

Die durchgezogene Linie stellt die „erste“ Ausmuschelung dar. Weiterhin kann aber mit der Anwesenheit von anderen lateralen Rissen gerechnet werden, welche im Nachhinein (wie die gestrichelte Linie) an die Oberfläche wandern können. Die Anzahl von mehreren lateralen Rissen kann anhand den FIB-Messungen in Abbildung 5.6-4 bestätigt werden.

Matsuoka et al. [Mats17] untersuchten den Einfluss der Feuchtigkeit anhand Kratzversuchen in Wasser und dehydriertem Heptan. Hierbei wurde festgestellt, dass die Länge der medianen Risse in Wasser größer war als die in Heptan. Die lateralen Risse wiesen keine Änderung in der Länge auf. Dies widerspricht den Erfahrungen anhand Abbildung 5.6-3. In der Veröffentlichung von Houerou et al. [Houe03] wurden Messungen unter progressiver Last durchgeführt und es konnte eine frühere Ausmuschelung der Kratzer bei höherem Feuchteanteil festgestellt werden. Ebenfalls wurde ein Abbruch der Fortpflanzung der lateralen Kratzer bei einer Feuchtigkeit von 0 % festgestellt. Li et al. [LiK98] beschreibt weiterhin, dass der Effekt eines Wassertropfens auf der Probe während des Kratzprozesses in der Aufnahme der vertikalen Kraft detektiert werden kann. Die Reibung ist hierbei stark erhöht und die resultierende kritische Belastung zur Ausmuschelung erniedrigt.

Dieser gravierende Einfluss der Feuchtigkeit auf andere rissabhängige Größen ist bereits in der Literatur viel untersucht worden. Der Einfluss auf K_{IC} wurde bereits von Wiederhorn untersucht, welcher mit ansteigender Feuchtigkeit bis zu 100 % eine Verschiebung von $0,5 \text{ MPa m}^{1/2}$ für Kalknatron-Glas festgestellt hatte [Wied67]. Für CR wurden bereits Arbeiten von Wilantewicz, Striepe und Groß veröffentlicht [Groß08, Stri13, Wila05]. Groß et al. [Groß08] zeigten, dass an Kieselglas, welches nur unter inerter Atmosphäre vermessen wurde, keine Konusrisse entstehen. Wohingegen bei einem kurzen Kontakt von 15 sec mit Feuchtigkeit die Probe bereits erste Ausbildungen von Konusrissen aufzeigt.

Es kann somit festgestellt werden, dass sowohl für CR , K_{IC} und für das Kratzen unter progressiver Last und nun auch für das Kratzen unter konstanter Last ein negativer Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Kratzempfindlichkeit aufgezeigt werden konnte.

7. Schlussfolgerung

Die Kratzempfindlichkeit, d.h. die optische Beeinträchtigung durch Kratzer auf Glaskeramikoberflächen kann auf der mikroskopischen Skala durch den Ausmuschelungswiderstand AW_K und die Kratzerbreite charakterisiert werden (Abbildung 3-1).

Solange das Gefüge mikrorissfrei ist (Kristallisationsstufe b) können Kristalle den Rissfortschritt, die infolge des Kratzkontakts entstehen durch Umlenkung, Aufspaltung und Überbrückung behindern. Neben der Anzahl an Kristallen ist zum anderen die Eigenspannung, welche um die Kristalle entsteht als zusätzlicher Mechanismus der Umlenkung zu sehen. Durch kontrollierte Kristallisation können Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Kristallphasen und Restglasmatrix genutzt werden, um sterische Mechanismen der Rissbehinderung durch spannungsinduzierte Effekte zu verstärken. Treten durch Schmelzseparation bei hohen Kristallisationsgraden oberhalb der Perkolationsschwelle und durch große Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten Mikroporen/-Risse beim Abkühlen auf (Kristallisationsstufe C), laufen kratzinduzierte Risse schlussendlich entlang der Perforation, der AW_K -Wert steigt, die mechanische Festigkeit des Materials nimmt jedoch stark ab. Druckeigenspannungen können durch eine Politur in die Oberfläche von Glaskeramiken eingebracht werden. Laterale Risse, welche parallel zur Oberfläche verlaufen, können durch die Druckeigenspannung empfindlich gegenüber subkritischem Wachstum werden. Das gespeicherte Spannungsfeld bzw. die elastische Verformung unter der Oberfläche sind noch aktiv und können durch Feuchtigkeit verzögert reagieren. Die Druckspannung leitet somit die lateralen Risse aus, die Feuchtigkeit treibt sie voran.

Aufgrund dieser Mechanismen können nun zwei Strategien zur Verringerung der Kratzempfindlichkeit von Glaskeramiken verfolgt werden:

- 1) Für Kristallanteile unterhalb der Perkolationsschwelle (ca. 60%) ist eine hohe Anzahldichte von Kristallen mit gegenüber der Restglasmatrix höherem thermischen Ausdehnungskoeffizient förderlich.
- 2) Für Kristallanteile oberhalb der Perkolationsschwelle liegen Restglasvolumina separiert in der Kristallmatrix vor. Für ein solches Gefüge sind kleine Unterschiede in der thermischen Ausdehnung förderlich, um die Entstehung von Mikrorissen/-poren zu vermeiden, die zu Festigkeitseinbußen führen. Jedoch erhöht sich in einem mikrogerissenem Gefüge der Widerstand gegen Verkratzen, da Rissenergie in den freien Volumina lokal abgebaut werden kann. Unabhängig vom kristallinen Volumenanteil führen Druckeigenspannungen, die durch Politur in die Oberfläche eingebracht werden zu einer Erhöhung der Kratzempfindlichkeit, da die Ausmuschelung der Kratzerflanken gefördert werden.

8. Anhang

Wahl des Systems und Evaluation der Methode

Zur Evaluation der Methode zur Untersuchung des Ausmuschelungsverhaltens wurden Gläser verwendet, um den Einfluss der Mikrostruktur zu vermeiden. Hierfür wurde eine Reihe von stark normalen bis stark anomalen Gläsern gewählt, um einen großen Bereich an Glaszusammensetzungen abzudecken. Die Einteilung der Gläser in normales und anomales Verhalten ist begründet in den Untersuchungen verschiedener Materialeigenschaften und der sich daraus ergebenden Kopplung zwischen Glaszusammensetzung und Materialverhalten. Zur Einteilung dient die Poissonzahl, wobei niedrige Poissonzahlen normale Gläser und hohe Poissonzahlen anomale Gläser indiziert. In der nachfolgenden Tabelle 8-1 sind die Gläsertypen der verwendeten Gläser aufgelistet. Für das weitere Verständnis der Verformung bei der Kratzbelastung ist die Poissonzahl entscheidend und wird ebenfalls in der Tabelle aufgelistet. Die kommerziellen Gläser wurden entspannt, falls dies nicht während des Herstellungsprozesses bereits geschehen war. Die Oberflächen wurden gleichartig poliert.

Tabelle 8-1: Verwendete Gläsertypen und Poissonzahl zur Evaluierung der Methodik.

Glastyp	Poissonzahl
Kieselglas	0,19
Borosilicat	0,2
Alkali-Borosilicat	0,206
Kalknatron	0,21
Alumosilicat	0,213
Barium-Borosilicat	0,24
Bleisilicat	0,244
Bariumphosphat	0,28

Weiterhin wurden vier verschiedene MAS-Zusammensetzungen (nur die Ausgangsgläser) ausgewählt, um elastische Eigenschaften, Härte und AW_K zu untersuchen. Ziel war es die MAS-Zusammensetzung zu bestimmen und in dieser Arbeit als Modellsystem zu verwenden. Bei der Versuchsreihe handelt es sich um zwei unterschiedliche MgO / Al_2O_3 -Verhältnisse (MAS1 und MAS2) sowie unterschiedliche Anteile im Keimbildnergehalt (MAS2-MAS4). In Tabelle 8-2 sind die RFA-Ergebnisse dieser Typen sowie die Poissonzahl dargestellt.

Tabelle 8-2: RFA-Ergebnisse und Poissonzahl verschiedener MAS-Typen zur Evaluierung der Methodik.

RFA	MAS1		MAS2		MAS3		MAS4	
	Ma%	Mol%	Ma%	Mol%	Ma%	Mol%	Ma%	Mol%
MgO	17	28	30	44,4	29	43,6	28	43
Al ₂ O ₃	40	26,1	30	17,5	29	17,3	28	17
SiO ₂	39	43,2	35	34,7	34	34,3	32	32,8
TiO ₂	1,5	1,2	1,5	1,1	3	2,2	4,5	3,4
ZrO ₂	2,5	1,4	2,5	1,2	5	2,5	7,5	3,7
Poissonzahl	0,280±0,05		0,288±0,05		0,282±0,05		0,284±0,05	

Für die nachfolgende Untersuchung zur Bestimmung einer geeigneten Zusammensetzung für diese Arbeit wurden weitere mechanische Messungen im MAS-System durchgeführt, welche einen großen Bereich in der Glasbildungsphase abdecken sollen. Die Bezeichnung erfolgt über die Verhältnisse $R = 2Al_2O_3/(MgO + 2Al_2O_3)$ und $S = Al_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2)$ in Mol%.

Hiermit wurden zwei R-Werte von 0,83 und 0,67 festgelegt und variierende S-Werte. In der nachfolgenden Tabelle sind die untersuchten Glaszusammensetzungen über die Verhältnisse von R und S in Mol% und Ma% aufgelistet.

Tabelle 8-3: Nominelle Zusammensetzung der zwei untersuchten Reihen in Ma% und Mol% ohne TiO₂- und ZrO₂-Anteil.

R	S	Ma%			Mol%		
		Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
0,83	0,15	21,5	8,5	70,0	13,3	13,3	73,4
	0,19	25,2	9,8	65,0	15,7	15,5	68,8
	0,36	40,4	17,0	42,6	26,0	27,7	46,4
	0,39	42,8	16,9	39,8	27,8	27,8	43,9
	0,39	43,0	17,0	40,0	27,9	27,9	44,1
0,67	0,14	17,5	17,5	65,0	10,2	25,7	64,1
	0,19	22,5	22,5	55,0	13,0	32,9	54,0
	0,26	27,5	27,5	45,0	15,9	40,1	44,0
	0,28	28,7	27,5	43,9	16,6	40,2	43,1
	0,31	30,0	30,0	40,0	17,3	43,7	39,1

	0,34	31,9	31,9	36,2	18,3	46,4	35,3
	0,34	31,9	31,9	36,2	18,3	46,4	35,3

Weiterhin wurde ein Keimbilderanteil von 1,5 Ma% ZrO₂ und 2,5 Ma% TiO₂ hinzugegeben.

Nun wird ein Vergleich gezogen zwischen der in dieser Arbeit vorgestellten Methode zur Bestimmung der Ausmuschelung und einer in der Literatur beschriebenen Methode. Der wesentliche Unterschied beider Methoden besteht in der Art der Aufbringung der Belastung. In der gängigen Methodik wird die Belastung beim Kratzen progressiv aufgebracht. In der hier beschriebenen Methode wird mit einer konstanten Belastung gekratzt. Hierfür werden kommerzielle Gläser verwendet, welche normales bis anomales Verhalten aufweisen: Bariumphosphatglas, Bleisilikatglas, Alumosilikatglas, Kalknatron Alkali-Alumosilikatglas, Borosilikatglas und Kieselglas. Zum Vergleich der beiden Methoden wurden folgende Bezeichnungen für das Messergebnis gewählt:

- AW_P = Ausmuschelungswiderstand bei progressiver Last

- AW_K = Ausmuschelungswiderstand bei konstanter Last

Die Bestimmung des AW_K -Wertes wurde bereits in der Durchführung beschrieben.

Bei der Bestimmung des AW_P -Wertes ist der Ausmuschelungsstart entscheidend. Hierfür wurden zehn Kratzer mit einer Länge von 6,77 mm mit steigender Belastung eingebracht. Das Vorgehen zur Bestimmung des Anfangs der Ausmuschelung kann der Abbildung 8-1 entnommen werden. Die Lastrate betrug für den Vergleich mit dem AW_K -Wert 1,8 N/min. Dies ist die Geschwindigkeit mit der die progressive Belastung auf das Material gesteigert wird bei gleichbleibender Fahrgeschwindigkeit des Indenters (24 mm/min).

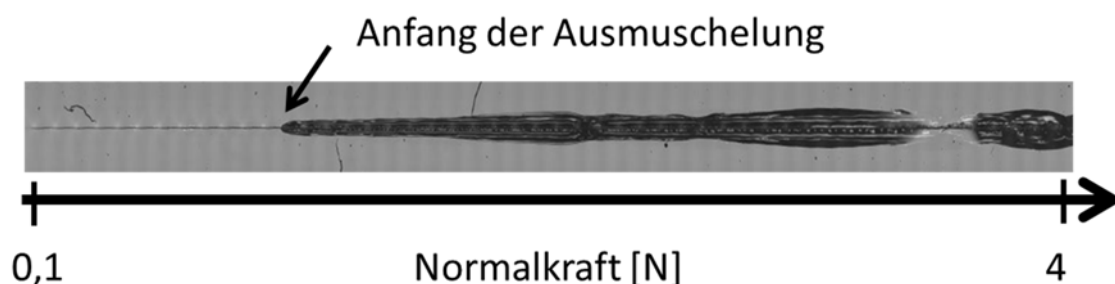


Abbildung 8-1: Messung des AW_P -Wertes durch Bestimmung des Ausmuschelungsanfangs im Bereich von 0,1 bis 4 N – polierte MAS1-Probe, Luft.

Das Ergebnis von mehreren Kratzversuchen unter ansteigender Normalkraft kann der Abbildung 8-2 entnommen werden.

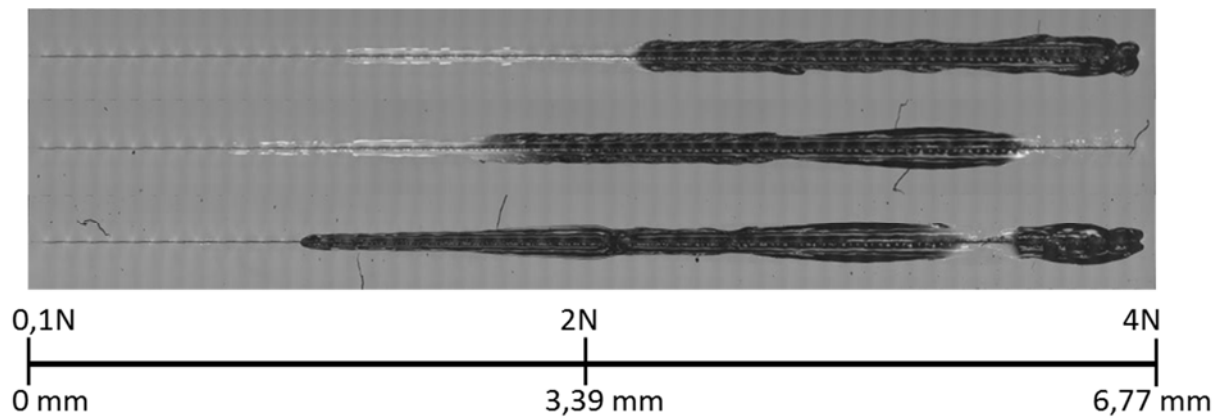


Abbildung 8-2: Verschiedene Kratzer belastet unter progressiver Normallast für die polierte MAS1- Zusammensetzung an Luft.

Eine Gegenüberstellung des sich ergebenden Verlaufs der Wahrscheinlichkeit der Ausmuschelung beider Methoden findet sich für das Bleisilikatglas in der Abbildung 8-3. Beide Untersuchungen haben an Luft stattgefunden.

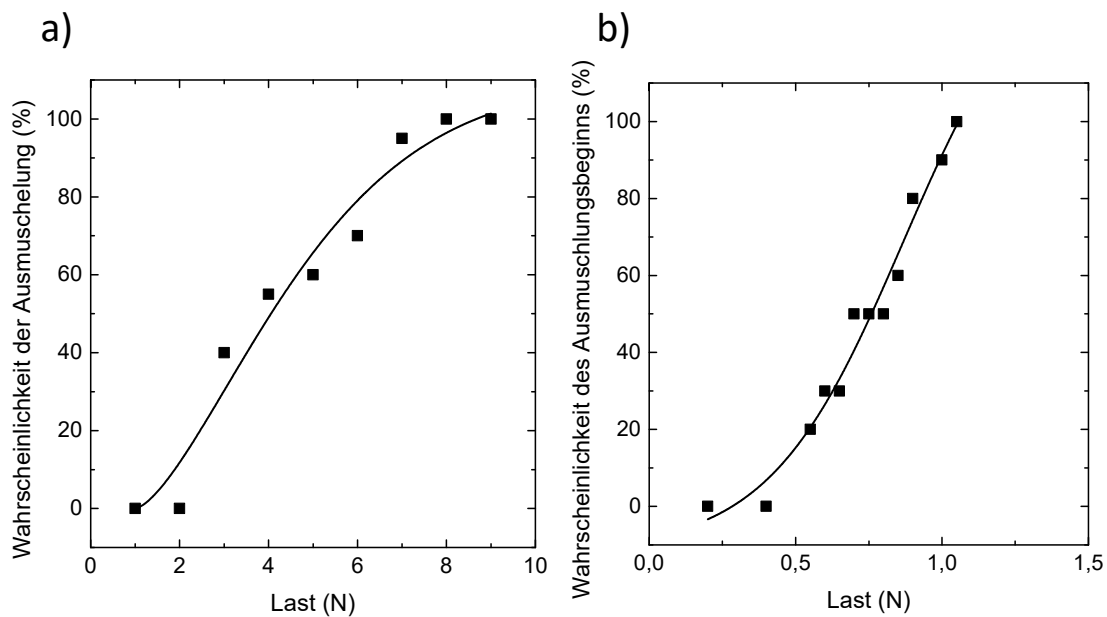


Abbildung 8-3: Gegenüberstellung der Auftragung der Ausmuschelungswahrscheinlichkeit bei a) konstanter und b) progressiver Belastung für eine polierte Bleisilikatoberfläche, gefittet mit einer sigmoidalen Funktion (Gaus).

Weiterhin sind in Abbildung 8-4 die gemessenen AW_K -Werte und AW_P -Werte der beiden Methoden für kommerzielle Gläser unterschiedlicher Glastypeen und MAS-Gläser aufgetragen. Zur Bestimmung des AW_K -Wertes wurde die 5 %ige-Wahrscheinlichkeit zur Ausmuschelung verwendet, um den Ausmuschelungsanfang zu detektieren und somit die Vergleichbarkeit zum AW_P -Wert zu generieren.

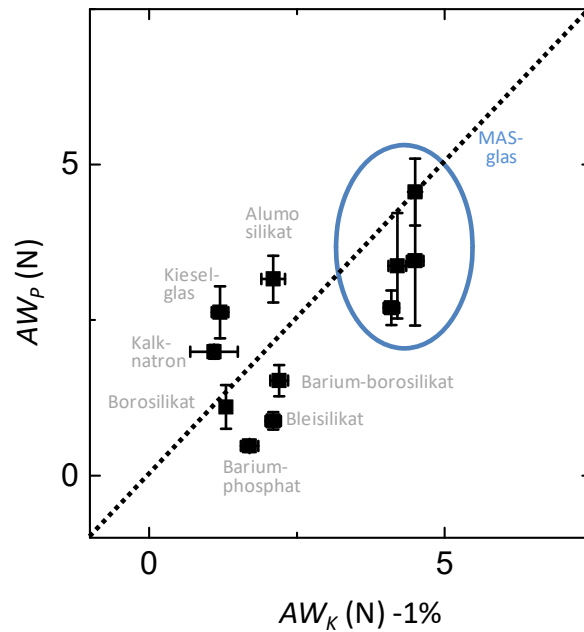


Abbildung 8-4: Vergleich der Methode mit progressiver Belastung - AW_P und der vorgestellten Methode (konstante Belastung - AW_K) anhand Gläser (Tabelle 8-1) und MAS-Gläser (Tabelle 8-2).

Zu beachten ist, dass drei Gläser (Kalknatronglas, Kieselglas und Alumosilikatglas) einen höheren AW_P -Wert als AW_K -Wert besitzen, bei den anderen sind die AW_K -Werte immer höher. Weiterhin sind die Standardabweichungen für die Methode mit progressiver Belastung größer als für die Methode mit konstanter Belastung.

Wie bereits erwähnt, bietet Kratzen mit progressiver Belastung einen weiteren Freiheitsgrad: die Variation der Lastrate. Eine Variation der Lastrate von 5, 20, 40 und 60 N/min für ausgewählte kommerzielle und MAS-Gläser ist in Abbildung 8-5 gezeigt.

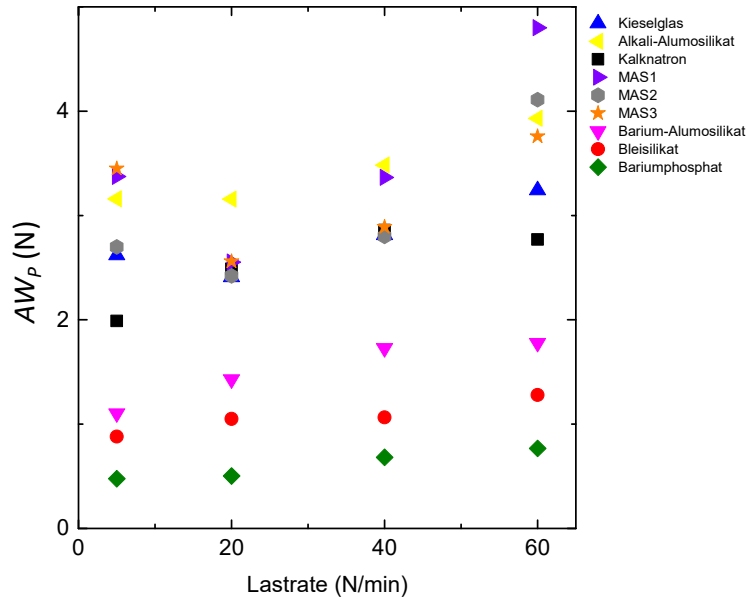


Abbildung 8-5: Änderung des AW_p -Wertes mit der Änderung der Lastrate für kommerzielle und MAS-Gläser.

Hierbei ist für die früh ausgemuschten Glastypen zu sehen, dass mit höher werdender Lastrate ebenfalls die AW_p ansteigt. Für spät ausgemuschte Glastypen findet zunächst ein Abfall und dann ein Anstieg statt. In der Legende werden die Glastypen bezüglich ihres normalen/anormalen Verhaltens sortiert.

Im letzten Schritt wurde untersucht, ob es eine Korrelation zwischen CR und AW_K für unterschiedliche Glastypen gibt. Hierbei wurden die CR -Messungen unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) und die AW_K -Messungen an Luft durchgeführt. In der Abbildung 8-6 ist der Vergleich aufgetragen.

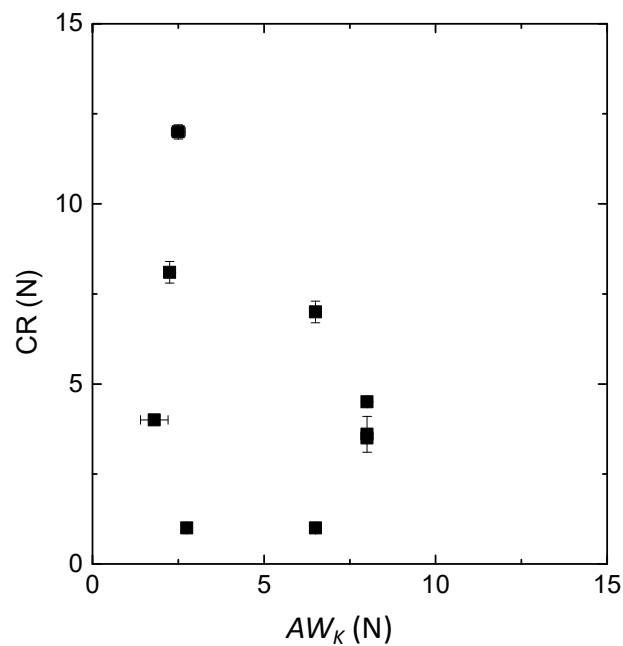


Abbildung 8-6: CR über AW_K für unterschiedliche kommerzielle Glastypen.

Zu sehen ist, dass die CR für die verschiedenen Glastypen einen größeren Bereich abdeckt, wobei in der AW_K nur eine kleine Schwankung zu sehen ist. Trotz dessen kann ein spezifischer Trend nicht erkannt werden.

Der nichtlineare Verlauf zwischen AW_P - und dem AW_K -Wert anhand Abbildung 8-4 ist durch die unterschiedlichen Ausmuschelungstypen erklärbar. Hierbei wurde festgestellt, dass drei der kommerziellen Gläser einen höheren AW_P -Wert als AW_K -Wert besitzen. Diese waren das Kalknatronglas, Kieselglas und das Alkali-Alumosilikatglas. Somit kann zwischen diesen Typen keine Korrelation hinsichtlich des Ausmuschelungsverhaltens, ob normal oder anomal, gefunden werden. So wird vermutet, dass dies der Schwierigkeit der Auswertung von AW_P geschuldet ist. Weiterhin ist auffallend, dass bei höheren AW_P -Werten die Fehlerbalken größer werden. Dies gilt vor allem bei den MAS-Gläsern, welche eine höhere Neigung zur lateralen Rissbildung haben und damit das Zurücklaufen des lateralen Risses begünstigen.

Auch die Ausmuschelungsunterschiede erschweren die Auswertung des AW_P -Wertes, das heißt der Startpunkt der Ausmuschelung ist schwer definierbar. Ebenfalls behindern die inselartigen Ausmuschelungen die konkrete Auswertung des Startpunktes der Ausmuschelung. Die AW_K -Messung ist unabhängig von den Ausmuschelungstypen und damit für unterschiedliche Glassysteme anwendbar. Hierbei zählt nur, ob eine Ausmuschelung gesehen wird oder nicht.

Ein weiterer Nachteil der AW_P -Methode ist das Zurückwandern des lateralen Risses. Durch die große Länge der Kratzer, um alle Kräfte abzubilden und durch die direkte Nachbarschaft von höheren Kräften, können die lateralen Risse zu Bereichen, die mit niedrigeren Kräften belastet wurden, zurückwandern. Bei der AW_K -Methode sind dagegen die Kratzerstrecken kurzgehalten und die Kräfte separiert. Dadurch gibt es nur zwei Möglichkeiten: keine oder eine Ausmuschelung.

Weiterhin spielt der Einfluss der Lastrate eine entscheidende Rolle bei der AW_P -Bestimmung. Wie in Abbildung 8-5 zu sehen ist, muscheln die Kratzer für verschiedene Glassysteme mit steigender Lastrate später aus. Dies kann damit erklärt werden, dass die Kontaktdauer zwischen Indenter und Material bei einer niedrigen Lastrate höher ist, das Material dadurch längere Zeit verspannt ist und auch mehr Zeit hat die Spannung weiter zu tragen. Ebenso ist zu sehen, dass Materialien mit einem hohen AW_P -Wert bei einer geringen Lastrate später ausmuscheln. Dies trifft für Kieselglas, Alkali-Alumosilikatglas und für MAS-Glas zu und kann infolgedessen nicht durch ein normales und anomales Verhalten des Glastyps erklärt werden. Weiterhin wird mit dem zusätzlichen Freiheitsgrad – der Lastrate – eine erschwerte Vergleichbarkeit mit anderer Literatur erreicht, da diese jeweils unterschiedliche Lastraten verwenden. Feng et al. [Feng13] beschreibt, dass der Startpunkt beim Kratzen von Sapphirin bei hohen Geschwindigkeiten verspätet stattfindet und Bandyopadhyay et al. [Band12] beschreibt, dass die Kontaktzeit bei hohen Geschwindigkeiten kleiner ist. Dies erklärt ebenfalls das Verhalten bei hohen Lastraten. Hierbei sanken im gleichen Zuge die Kratzerbreite, die Tiefe sowie das ausgemuschelte Volumen mit höherer Geschwindigkeit. Die Reibkraft nahm zu mit höherer Geschwindigkeit [Feng13]. Die AW_K -Bestimmung ist unabhängig von der Lastrate und somit von dieser Problematik nicht betroffen.

Weiterhin wäre es möglich durch die Einteilung in zwei mögliche Kratzerzustände, Rille oder Ausmuschelung, die Kratzerbreite bei der AW_K -Bestimmung mittels einer Software zu detektieren und auszuwerten. Der einzige Nachteil der AW_K -Methode ist der Aufwand der Messungen, da für die Statistik mehrere Kratzer bei einer Kraft durchgeführt werden müssen und bei der AW_P -Methode verschiedene Kräfte innerhalb eines Kratzers abgedeckt werden können.

Zusammenfassend können die Vor- und Nachteile der AW_K -Methode der Tabelle 8-4 entnommen werden.

Tabelle 8-4: Gegenüberstellung der AW_K -Methode und AW_P -Methode.

	AW_K-Methode	AW_P-Methode
Lastrate	Keine	Abhängig
Kraftbestimmung	Eindeutig	Nicht eindeutig (Zurückwandern des lateralen Risses)
Auswertung mittels Software	Möglich (Breite des Kratzers)	Startpunkt der Ausmuschelung schwer detektierbar (komplexe Rissysteme)
Zeitaufwand	Hoch	Niedrig (mehrere Kräfte bei einem Kratzdurchgang abbildbar)

Weiterhin ist zu betonen, dass für unterschiedliche Glastypen in der Literatur verschiedene Erkenntnisse hinsichtlich der Korrelation zwischen rissabhängigen Größen und Materialkenngrößen festgestellt wurden. Beispielsweise konnte eine Korrelation zwischen dem CR -Wert mit dem K_{IC} -Wert durch Kato et al. [Kato10] nicht festgestellt werden. Zwischen der Indentier- und der 4-Punkt-Biegemethode zur K_{IC} -Messung konnte nach Vullo et al. [Vullo04] ebenfalls keine Korrelation festgestellt werden. Jedoch eine Korrelation zwischen Härte und der Indentiermethode und zwischen E-Modul und der Chevron-Methode [Vullo04].

Ausmuschelungsform der verschiedenen Glastypen

Nun wird die Ausmuschelungsform der verschiedenen Glastypen betrachtet. Hierfür wurden verschiedene kommerzielle Glastypen verwendet sowie MAS-Gläser, die in Tabelle 8-1 und Tabelle 8-2 gezeigt wurden. Die Vor- und Nachteile beider Methoden werden im Diskussionsteil erörtert. Die dabei entstehenden Ausmuschelungsphänomene sowohl beim Kratzen als auch beim Indentieren sollen in Abhängigkeit von der Poissonzahl der verwendeten Gläser gegliedert werden.

Die Ausmuschelungsform der verschiedenen Glastypen nach der AW_K -Messung sind in Abbildung 8-7 zu sehen. Die Kratzbelastung lag bei 6 N und bei spät ausmuschelnden Gläsern bei 7 N.

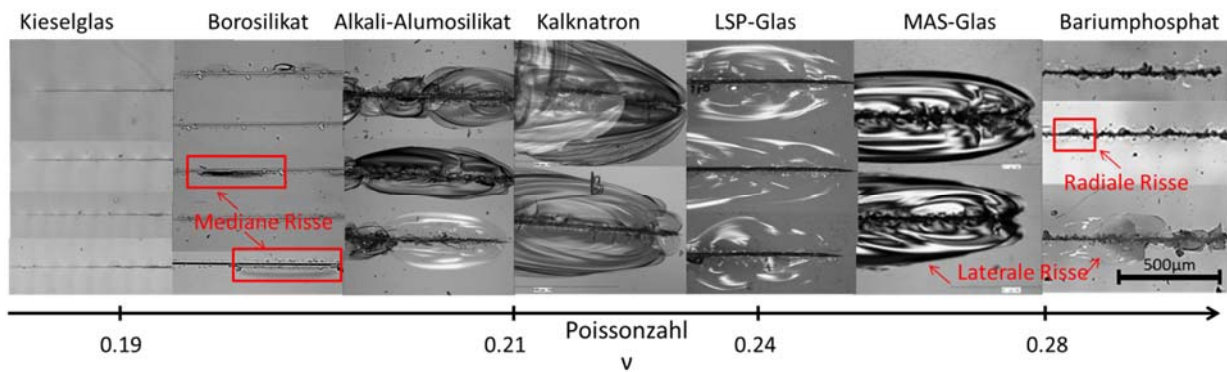


Abbildung 8-7: Verschiedene Ausmuschelungsform bei der AW_K -Messung von verschiedenen Glastypen mit aufsteigender Poissonzahl.

Die erste Möglichkeit ist eine Ausmuschelung abrasiver Form, wie im Fall des Kieselglases, bei einer Poissonzahl von 0,19. Des Weiteren kann ein Riss in Form eines Medianrisses in das Material hineinwandern und dort energetisch gebremst werden. An der Oberfläche können auch radiale Risse durch den Kratzprozess eingebracht werden, die wie kleine Blasen aussehen (Borosilikat). Ebenso kann bei einer Poissonzahl von 0,23 ein initiiertes Riss über eine weite Strecke in Form eines lateralen Risses unterhalb der Oberfläche weiterwandern und nach einer gewissen Distanz die Oberfläche erreichen. Das Erscheinungsbild ist eine Schmetterlingsform. Dies trifft bei Lithiumdisilikat, Alkali-Alumosilikatglas, Kalknatronglas und dem MAS-Glas zu. Es kann aber auch zu einer Mischung dieser Erscheinungsabbildung kommen, z.B. wie bei Phosphatgläsern bei einer Poissonzahl von 0,28.

Für die AW_P -Untersuchung zeigen sich anhand Abbildung 8-8 ähnliche Ausmuschelungsverhalten für die verschiedenen Glastypen bei einer Kratzbelastung von 0,1 bis 4 N.

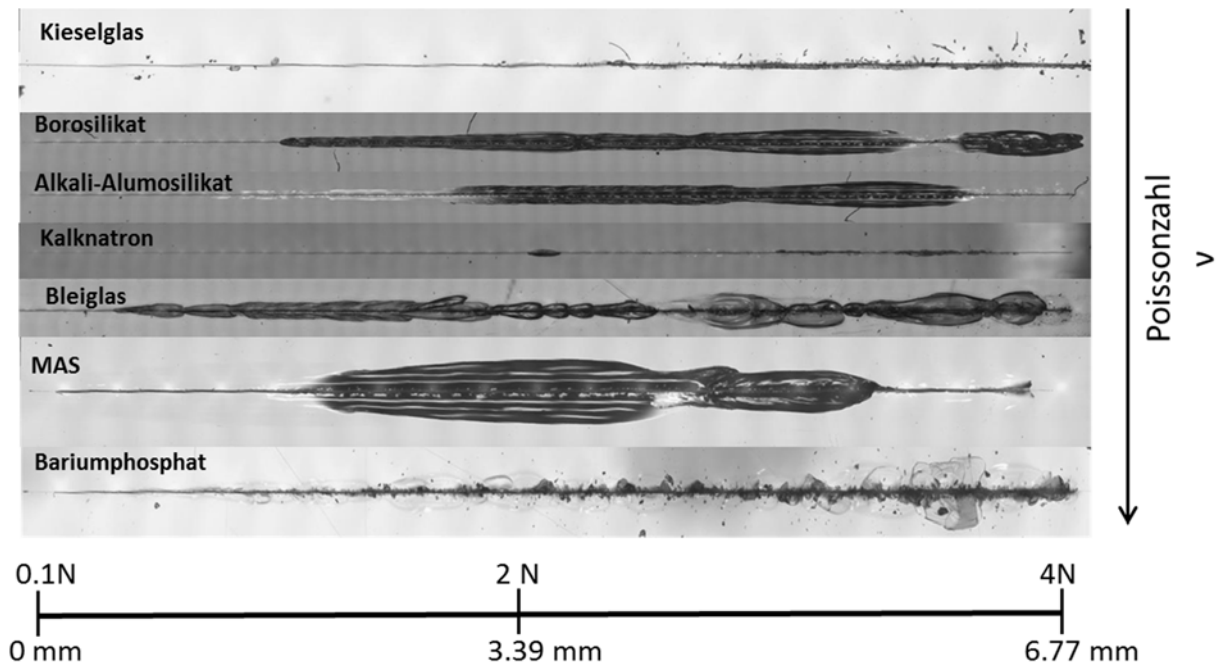


Abbildung 8-8: Verschiedene Erscheinungsformen bei der AW_p -Messung von verschiedenen Glastypen mit aufsteigender Poissonzahl.

Kieselglas zeigt wiederum abrasives Ausmuschelungsverhalten. Borosilikat zeigt Schmetterlingsverhalten, da die lateralen Risse weiter an die Oberfläche gewandert sind. Ebenso zeigen die Alkali-Alumosilikat-, Kalknatron-, Blei- und MAS-Gläser Schmetterlingsausbildung über die Wanderung der lateralen Risse zur Oberfläche wie bei der AW_K -Messung, und Bariumphosphatglas muschelt über radiale und laterale Rissbildung aus.

Neben den vorgestellten Ausmuschelungstypen gibt es vor allem bei der Schmetterlingsausbildung während des progressiven Kratzens eine Art inselartige Ausmuschelung der Kratzer, siehe Abbildung 8-9.

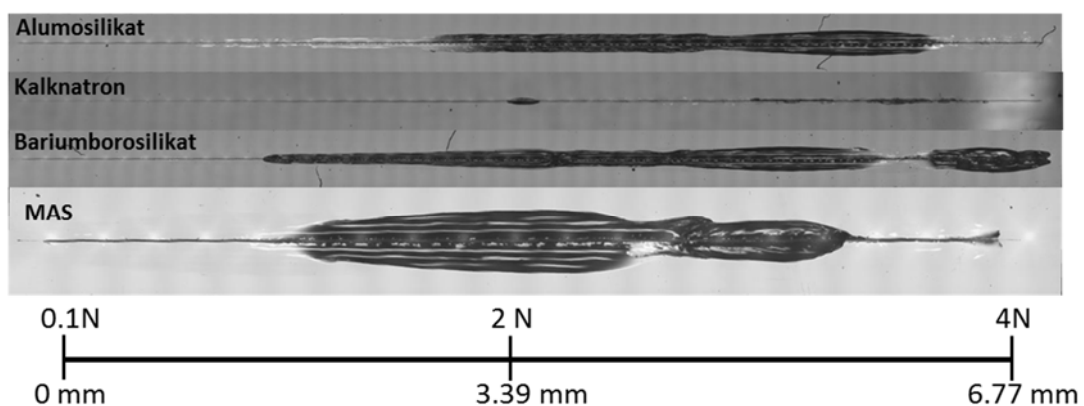


Abbildung 8-9: Inselartiges Ausmuschelungsverhalten von verschiedenen Glastypen während des Kratzenvorgangs mit progressiver Belastung (Belastung von 0,1 N bis 4 N, Luft).

Bei dieser Art von Ausmuschelung muschelt ein Kratzer aus, die Rissfortpflanzung endet dann aber trotz höherer Kraft. Die Auswertung des Ausmuschelungsanfangs ist damit nicht definiert. Verstärkt findet diese inselartige Ausbildung bei unpolierten Oberflächen statt und wird im Abschnitt 5.5 diskutiert.

Weiterhin ist interessant, wie die verschiedenen Glastypeen sich beim Indentieren verhalten und ob es diesbezüglich Korrelationen zu den Ausmuschelungserscheinungen beim Kratzen gibt. In Abbildung 8-10 sind für fünf verschiedene Glastypeen die Vickerseindrücke bei 9,81 N gezeigt, ebenfalls über die aufsteigende Poissonzahl.

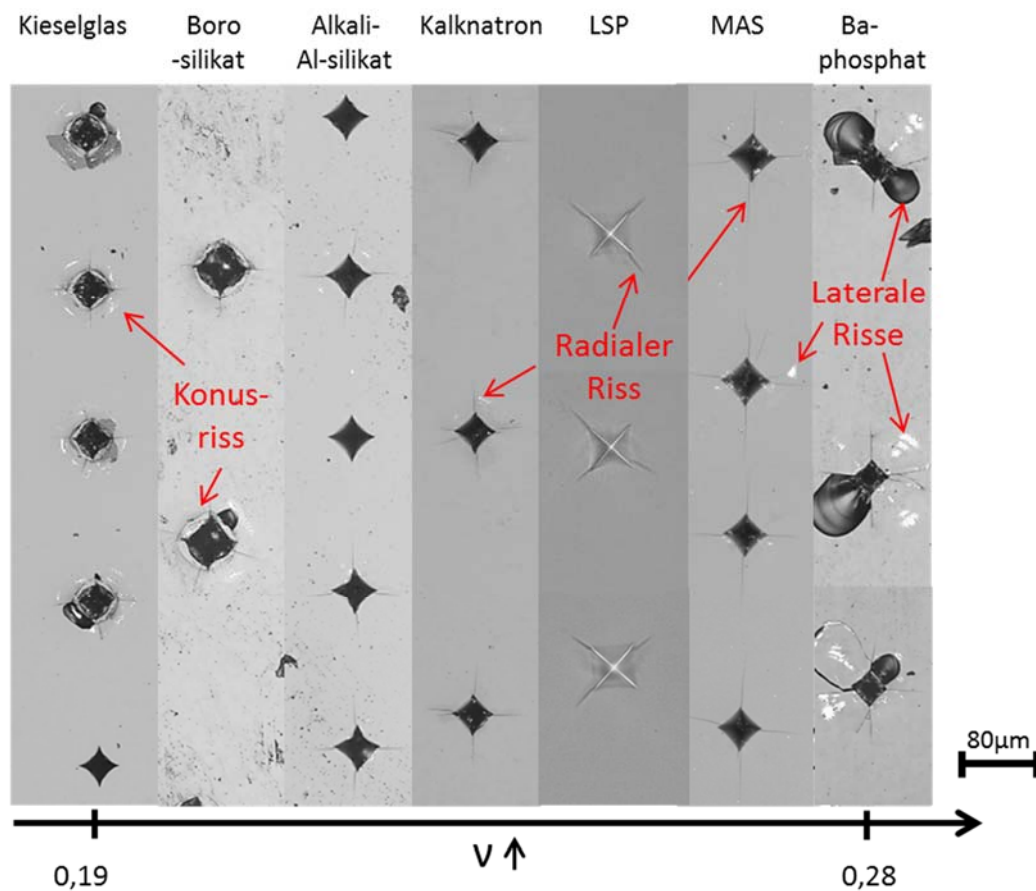


Abbildung 8-10: Mikroskopische Aufnahmen für fünf verschiedene Glastypeen mit aufsteigender Poissonzahl bei einer Belastung von 9,81 N an inerter Atmosphäre.

Bei dieser Art der Belastung bilden die Gläser des Typs Borosilikatglas und Kieselglas Konus-Risse und ebenso radiale Risse aus. Die Gläser der Lithiumdisilikat-, Alkali-Alumosilikat- und Kalknatronzusammensetzung mit mittlerer Poissonzahl bilden vorzugsweise radiale Risse aus. MAS-Glas mit einer Poissonzahl von 0,27 bildet hauptsächlich radiale Risse aus, wobei es vereinzelt auch eine Bildung von lateralen Rissen aufzeigt. Das Verhalten des Phosphatglases kann wieder als ein Mischtyp klassifiziert werden. Die hellen Flächen zwischen den Radialrissen sind Lateralrisse, die unterhalb der Oberfläche laufen, bis sie die Oberfläche erreichen und das Material oberhalb dann spannungsinduziert zum Abplatzen bringen.

Einen Vergleich der verschiedenen Ausmuschelungsformen beim Kratzen und Indentieren der verschiedenen Glastypeen bietet Tabelle 8-5.

Tabelle 8-5: Gegenüberstellung der Erscheinungsform und dem Glastyp.

Glastyp	Poisson-zahl	Erscheinungsart beim Kratzen	Erscheinungsart beim Indentieren
Stark Si-haltige Gläser	0,19	Abrasiv	Konus-Risse
Borosilikatgläser	0,2	Median Riss, radiale Risse	Konus-Risse und radiale Risse
MAS-, LSP-Glas und Alkali – Alumosilikatgläser und Ka-Natrongläser	0,21-0,27	Schmetterlingsform	Radiale Risse, vereinzelt laterale Risse
Phosphatgläser	0,28	Radiale Risse + Schmetterlingsform	Radiale und laterale Risse

Der Vergleich der verschiedenen Ausmuschelungstypen beim Kratzen und Indentieren sowie der Bezug zur Poissonzahl werden im Diskussionsteil erörtert.

Ein weiterer Prozess, der beim Kratzen mit progressiver Belastung stattfinden kann, ist das Zurücklaufen des lateral ausgebildeten Risses. Das Zurücklaufen ist in Abbildung 8-11 für das R83-S39-3-5-System gezeigt.

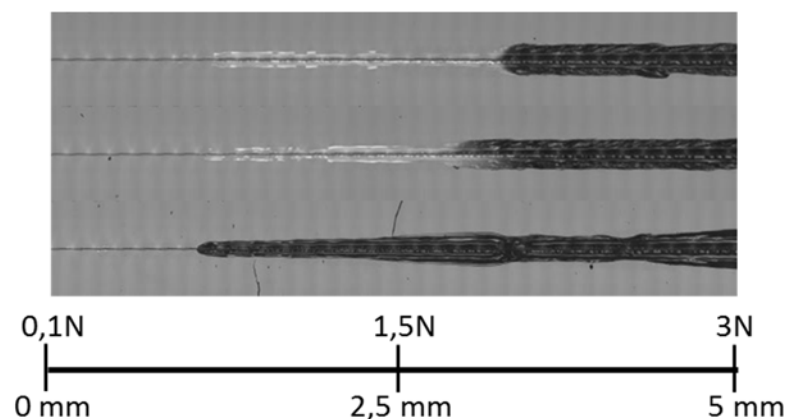


Abbildung 8-11: Zurücklaufen des lateralen Risses beim Kratzprozess mit progressiver Belastung für R83-S39-3-5 an Luft.

Das Zurücklaufen des lateralen Risses findet zuerst unterhalb der Oberfläche statt und ist durch einen hellen Bereich vor der tatsächlichen Ausmuschelung zu erkennen. Der helle Kontrast wird durch die Brechung des Lichtes in dem mit Luft gefüllten Zwischenraum hervorgerufen. Nach einiger Zeit

wandert der laterale Riss an die Oberfläche und es folgt die Abplatzung des Materials oberhalb des lateralen Risses. Dies wird verdeutlicht durch die Aufnahme der Tiefe beim Kratzen, siehe Abbildung 8-12. Beim direkten Kratzvorgang (blaue Kurve) findet ein Einbruch bei einer Länge von ca. 2,2 mm statt. Bei der Tiefenaufnahme nach dem Kratzvorgang, dem „post scan“, findet die Abweichung von der Grundlinie bei ca. 1,9 mm Kratzerlänge statt. Die Abweichung geht in den positiven Bereich, da das Material, wie im Bild über dem Diagramm zu sehen ist, noch nicht abgeplatzt ist. Das Material hat sich lediglich durch die Bildung des Lateralrisses vom Restmaterial abgelöst.

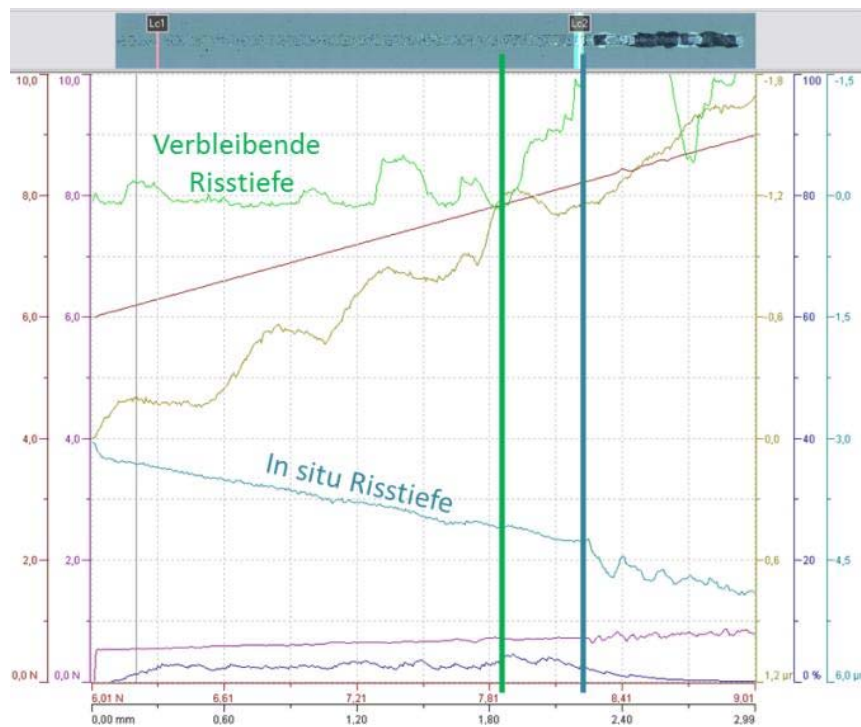


Abbildung 8-12: Aufnahme der Kratzertiefe beim Kratzen in situ (blau) und die endgültige Tiefe (grün) beim post scan.

Die Änderung der Lastrate hat zur Folge, dass der Anfang der Ausmuschelung beeinflusst wird und somit der AW_P -Wert. Mit Erhöhung der Lastrate von 5 auf 20 N/min wird der AW_P -Wert bei einigen Gläsern zuerst niedriger; vor allem bei Gläsern, die bei höheren Kräften ausmuscheln als das MAS-, Alkali-Alumosilicat- und Kieselglas. Bei einer weiteren Erhöhung auf 40 und 60 N/min erhöht sich der AW_P -Wert für alle Gläser.

Am Anfang des Anhangs wurden die Methoden zur Bestimmung des AW_P - und des AW_K -Wertes anhand verschiedener kommerzieller und MAS-Glastypen gegenübergestellt.

Zum besseren Verständnis der Rissbildung wurden die verschiedenen Ausmuschelungstypen von Kratzern und Vickerseindrücken für die verschiedenen Glastypen gegenübergestellt. Interessant ist hierbei, dass das Verhalten der verschiedenen Ausmuschelungstypen beim Kratzen mit den Versagens-Erscheinungen bei einem Vickerseindruck korreliert. Bei der Interpretation ist das aufgestellte Model von Rouxel et al. [Roux15] nach Abbildung 8-13 hilfreich.

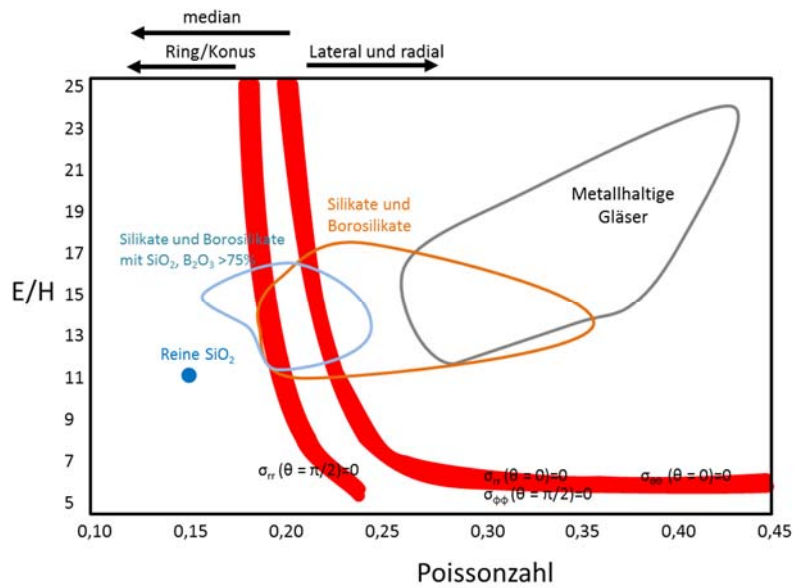


Abbildung 8-13: Auftragung des Quotienten E-Modul/Härte über die Poissonzahl für verschiedene Glassysteme nach Rouxel et al. [angelehnt an Roux15].

Das Modell wurde anhand der Ergebnisse von Vickersindrücke bei 9,81 N von unterschiedlichen Glastypen experimentell aufgestellt. Allein anhand der Poissonzahlen können die in dieser Arbeit untersuchten Glastypen eingeteilt werden. In der nachfolgenden Tabelle 8-6 sind die festgestellten Erscheinungsformen denen aus der Literatur gegenübergestellt.

Tabelle 8-6: Vergleich der festgestellten Erscheinungsformen mit der Literatur nach Rouxel et al [Roux15].

Glastyp	Poisson- zahl	Erscheinungsart beim Kratzen	Erscheinungsart beim Indentieren	Theorie
Stark Si-haltige Gläser	0,19	Abrasiv	Konus Risse	Konusrisse/ Mediane Risse
Borosilikatgläser	0,2	Median Riss, radiale Risse	Konus Risse und radiale Risse	Konusrisse/ Mediane Risse
Alkali-Alumosilikat-, MAS-, LSP-, Kalknatron- und Alumosilikatglas	0,21-0,27	Schmetterlingsform	Radiale Risse, vereinzelt laterale Risse	Laterale und radiale Risse
Phosphatgläser	0,28	Radiale Risse + Schmetterlingsform	Radiale und laterale Risse	Laterale und radiale Risse

Die Glastypen Borosilikat und Kieselglas verhalten sich anhand der Literatur „anomal“. Das generelle Rissverhalten wird durch die niedrige Poissonzahl von 0,19 für Borosilikat und 0,15 für Kieselglas erklärbar, welche eine Verdichtung des Materials unter Belastung hervorruft. Diese finden durch die

Änderung der Winkel zwischen Si und O statt [Roux15, Limb15]. Damit wird der Riss nach der Initiierung verdichtet und es dominiert die Ausbildung von medianen Rissen oder von Konusrissen. Beim Indentieren entstehen bei beiden anomalen Glastypen anhand Abbildung 8-10 hauptsächlich Konusrisse. Beim Kratzvorgang entstehen Median-Risse und bei Kieselglas kommt es erst bei hohen Kräften direkt zum abrasiven Verschleiß, siehe Abbildung 8-7. Die Alkali-Alumosilikat- und Kalknatrongläser können als „normale“ Gläser angesehen werden. Sie besitzen eine höhere Poissonzahl von ca. 0,22 und das Material tendiert eher zur Scherung als Verdichtung. Hierzu passt ebenfalls die Ausbildung von radialen Rissen beim Vickerseindruck, welches ebenfalls von Wilantewicz beobachtet wurde [Wila05]. Neu ist hierbei, dass sie beim Kratzen beide eine Schmetterlingsform ausbilden. Nach Rouxel et al. bilden sich bei dieser Poissonzahl laterale Risse aus, welche beim Kratzvorgang infolgedessen zur Schmetterlingsform führen. Zu diesem Ausmuschelungstyp gehört ebenfalls das LSP- sowie MAS-Glas, welche ebenfalls eine hohe Poissonzahl von 0,24 und 0,27 besitzen und dementsprechend tendieren sie eher zum Scherprozess als zur Verdichtung. Weiterhin ist verständlich, dass es beim Kratzen zur Ausmuschelung in Schmetterlingsform kommt und beim Vickerseindruck bilden sich nur radiale Risse aus. Für phosphathaltige Gläser gibt es keine Einteilung in normales oder anomales Verhalten. Doch mit einer hohen Poissonzahl von 0,28 reagiert das Material mit Scherung und nach Rouxel et al. mit lateraler Rissbildung. Die laterale Rissausbildung ist bei den Vickerseindrücken zu sehen und beim Kratzvorgang entstehen ebenfalls laterale sowie ein paar wenige radiale Risse.

Es gibt bis jetzt wenig vergleichende Veröffentlichungen mit gleicher Messapparatur zur genauen Vorhersage der Korrelation zwischen dem chemischen Charakter und dem Ausmuschelungsverhalten beim Kratzen. Houerou et al. [Houe03, Houe05] erkannte eine leichte Korrelation zwischen dem „normalen“ Kalknatronglas und „anomalen“ Kieselglas. Er beschrieb, dass Gläser mit normalem Glasverhalten Rissentstehung durch lokale Scherprozesse ermöglichen, wohingegen anomales Glasverhalten sich durch eine höhere Resistenz gegenüber Rissausbildung kennzeichnet.

Anhand dieser beschriebenen Erkenntnis über das Materialverhalten können die Unterschiede bei den durchgeführten unterschiedlichen Methoden besser verstanden werden.

Material und mechanische Kenndaten

Die Wahl der Zusammensetzung entstand aus den ersten Vermutungen heraus, dass die mechanischen Eigenschaften E-Modul und Härte mit der Kratzempfindlichkeit korrelieren. Somit wurden E-Modul, Härte, CR und AW_K -Messungen an den in Tabelle 8-3 vorgestellten Zusammensetzungen durchgeführt.

Bei der Substitution von Ionen durch andere Ionen ist zum einen der Ionenradius entscheidend sowie der Ladungsausgleich. Für das hier vorgestellte System wird das tetrahedral koordinierte Si-Ion durch Aluminium im Netzwerk ersetzt. Dies wird durch das Verhältnis $S = Al/(Al+Si)$ verdeutlicht. Das Ladungsverhältnis wird durch die Substitution durch Magnesium von Aluminium durch das Verhältnis $R = 2Al/(Mg+2Al)$ dargestellt [Myse05].

Der Einfluss der Verhältnisse R und S auf den E-Modul und die Härte ist in Abbildung 8-14 und Abbildung 8-15 aufgetragen.

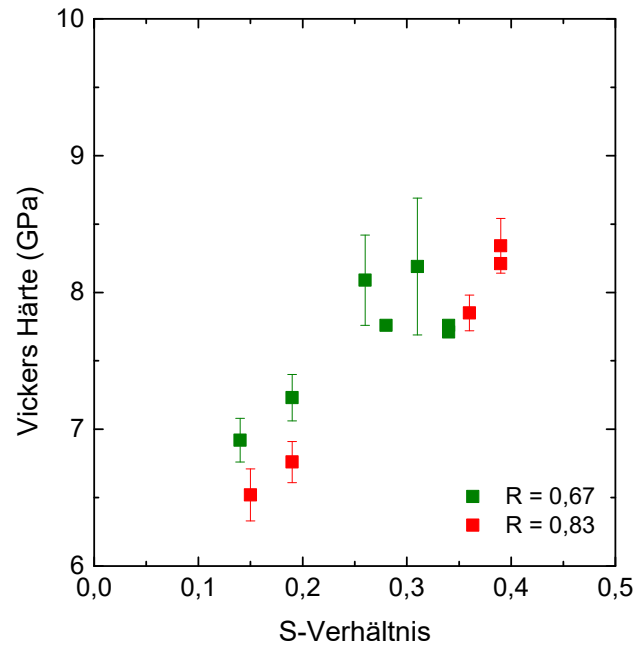


Abbildung 8-14: Verlauf der Härte für verschiedene MAS-Glaszusammensetzungen in Abhängigkeit vom S-Verhältnis.

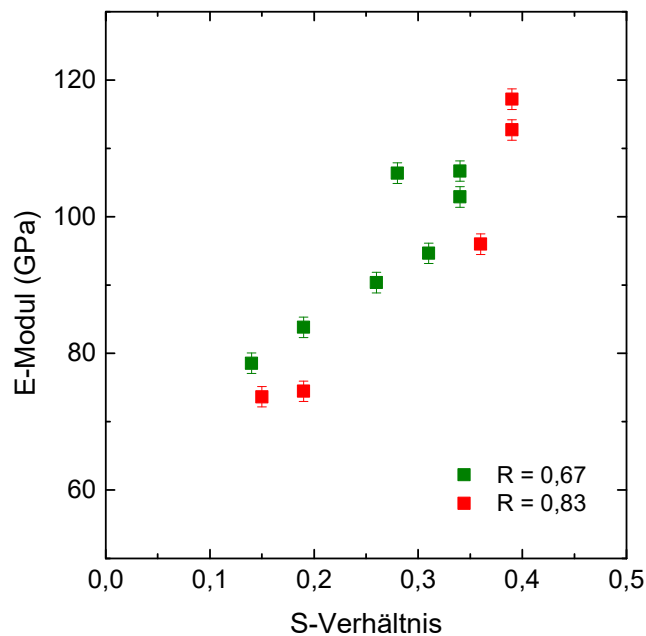


Abbildung 8-15: Verlauf des E-Moduls für verschiedene MAS-Glaszusammensetzungen in Abhängigkeit vom S-Verhältnis.

Mit ansteigendem S erhöhen sich die Härte sowie der E-Modul der Gläser gleichmäßig. Die Gläser mit dem R-Verhältnis von 0,83 besitzen größtenteils kleinere Härte und E-Moduli, doch die höchsten Werte erzielt die Glaszusammensetzung mit R = 0,83 und S = 0,39.

Die zugehörigen AW_K -Werte der untersuchten MAS-Gläser zeigen keine Tendenz in E-Modul und Härte durch die Änderung des S-Verhältnisses. Die Werte schwanken zwischen 4 und 7 N, siehe Abbildung 8-16. Lediglich ist auffällig, dass das R-Verhältnis von 0,83 die höchsten AW_K liefert.

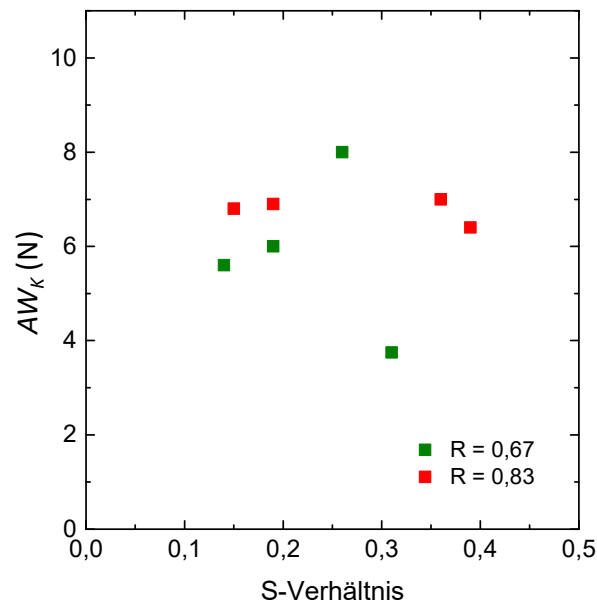


Abbildung 8-16: Verlauf von AW_K für verschiedene MAS-Glaszusammensetzungen in Abhängigkeit vom S-Verhältnis.

Ebenfalls ergaben die Messungen der Risswiderstand keine Korrelation im S-Verhältnis, zu sehen in Abbildung 8-17. Hierbei zeigen aber ebenso die CR-Ergebnisse mit dem R-Verhältnis von 0,83 höhere Werte als bei einem R-Verhältnis von 0,67.

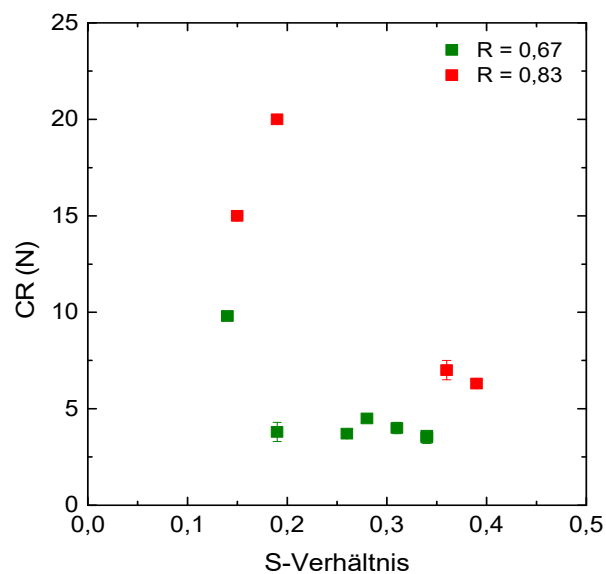


Abbildung 8-17: Verlauf von CR für verschiedene MAS-Glaszusammensetzungen in Abhängigkeit vom S-Verhältnis.

In beiden Fällen, CR und AW_k , zeigt sich aber deutlich, dass für $R = 0,83$ die Werte generell immer höher liegen als für $R = 0,67$. Somit führen diese Ergebnisse zur Wahl einer noch schmelzbaren Mg- und Al-reichen sowie SiO_2 -armen Zusammensetzung.

Weiterhin ist der Blick auf die Poissonzahl aufgrund des Materialverhaltens bei Deformation interessant. Hierfür ist in Abbildung 8-18 die Poissonzahl für das R-Verhältnis von 0,67 und 0,83 in Abhängigkeit vom S-Verhältnis aufgetragen.

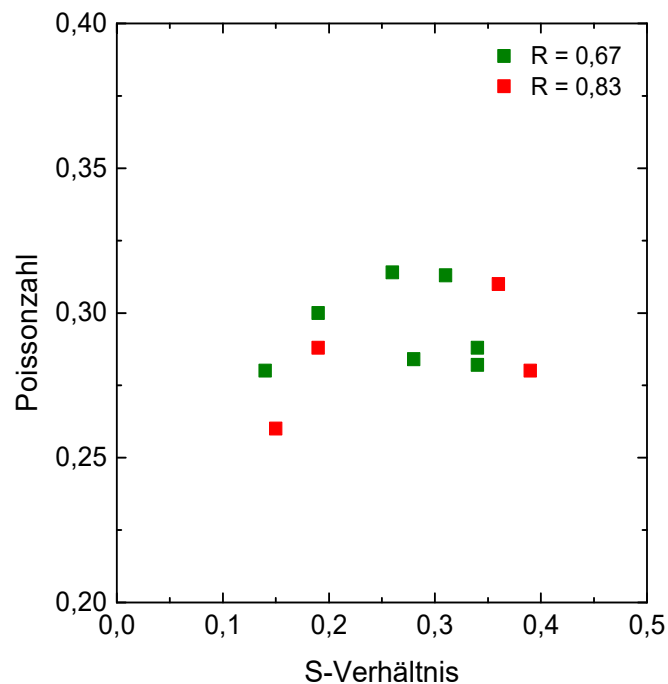


Abbildung 8-18: Verlauf der Poissonzahl für verschiedene MAS-Glaszusammensetzungen in Abhängigkeit vom S-Verhältnis.

Hierbei zeigt sich eine leichte Tendenz, dass kleinere R-Werte niedrigere Poissonzahlen ergeben. Dies begünstigt nach Rouxel et al. [Roux15] die Verdichtung und führt folglich zur geringeren Ausbildung von lateralen Rissen. Diesbezüglich wird $R = 0,83$ angestrebt.

Bei niedrigen S-Werten, also bei niedrigen Gehalten an Al_2O_3 , ergibt ein höherer R-Wert höhere mechanische Eigenschaften. Bei hohen S-Werten, also bei hohem Al-Anteil, ergeben niedrige R-Werte also ein Verhältnis von Al zu Mg von 1:1 die höchsten mechanischen Werte.

Somit wurde die finale Zusammensetzung mit einem R-Verhältnis von 0,83 und einem S-Verhältnis von 0,39 festgelegt.

Zusammenhang rissabhängige und rissunabhängige Größen

Im letzten Schritt wurde untersucht, inwiefern die rissabhängigen Kenngrößen von anderen Kenngrößen wie Härte und E-Modul abhängen. Zum einen konnte in Abbildung 5.2-6 festgestellt werden, dass ein starker Anstieg bei 1000 °C/5 min (34 Ma%) in der Härte (2,16 GPa) und im E-Modul (33 GPa) stattfindet. Ebenfalls konnte ein niedriger Härte und E-Modul-Wert für die R83-S39-3-5-Zusammensetzung festgestellt werden. Dies liegt in der Bildung von drei weiteren Kristallphasen im Vergleich zur R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik begründet. Diese besitzen geringere E-Moduli als Spinell und Sapphirin, siehe Tabelle 2.2.1-1. Der generelle Anstieg im E-Modul ist durch den stattfindenden Kontakt der dendritischen Kristalle erklärbar. Hierbei wird das Material steifer und somit der E-Modul höher. Die Zunahme in der Härte ist gleichermaßen begründet. Dies wurde ebenfalls von Hunger [Hung06] festgestellt. Für die LSP-Zusammensetzung konnte bei einem Kristallphasenanteil von 31 Ma% ein Einstieg von 7 GPa im E-Modul und ein Abfall von 1 GPa in der Härte festgestellt werden. Serbena et al. [Serb15] konnte für die Lithiumdisilikatglaskeramik einen linearen Zusammenhang zwischen dem E-Modul und dem Kristallphasenanteil feststellen (Abbildung 8-19) Abbildung 6-3: Verlauf des a) AWK-Wertes und b) der Kratzerbreite über die Kristallphasenentwicklung R83-S39-3-5 (poliert).

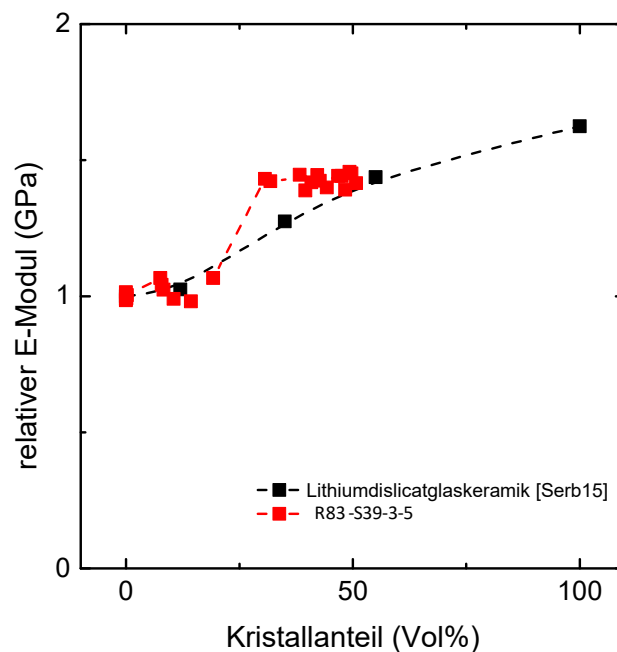


Abbildung 8-19: Vergleich des E-Moduls der R83-S39-3-5-Glaskeramik mit der Lithiumdisilikatglaskeramik nach Serbena über den Kristallphasenanteil.

Die E-Modul-Messungen der LSP-Glaskeramik konnten durch die Mikroporosität nur bis zu einem bestimmten Kristallphasenanteil durchgeführt werden, daher wird hier die R83-S39-3-5-Glaskeramik mit Serbena et al. Messung verglichen. Zu sehen ist, dass der lineare Verlauf nach Serbena et al. nicht bestätigt werden kann. Hunger [Hung08] stellte ebenfalls einen sprunghaftigen Anstieg im E-Modul fest (Abbildung 8-20).

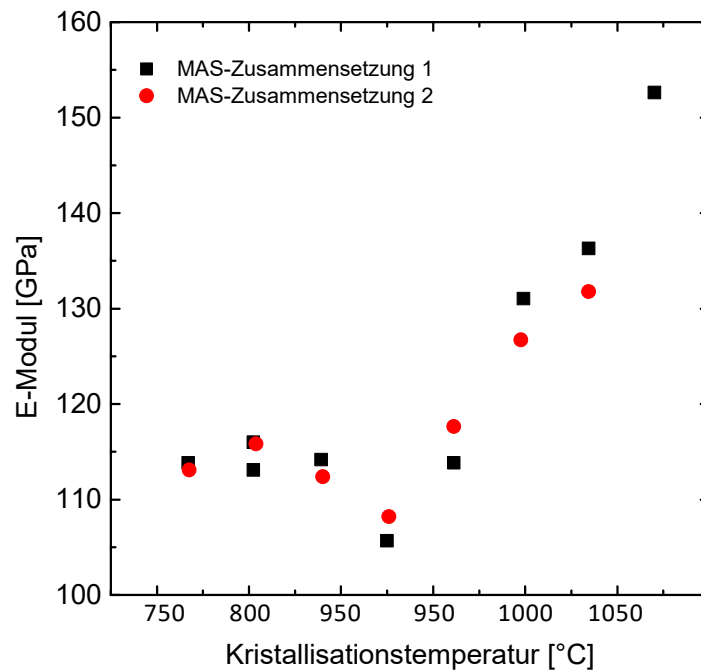


Abbildung 8-20: E-Modulverlauf über die Kristallisationstemperatur nach Hunger [Hung08]

Der Verlauf des K_{IC} -Wertes über den Kristallphasenanteil für eine MAS-TiO₂-Glaskeramik [Wang02] und eine LS2-Glaskeramik [Anst81] zeigen unterschiedliche Verläufe (Abbildung 8-21).

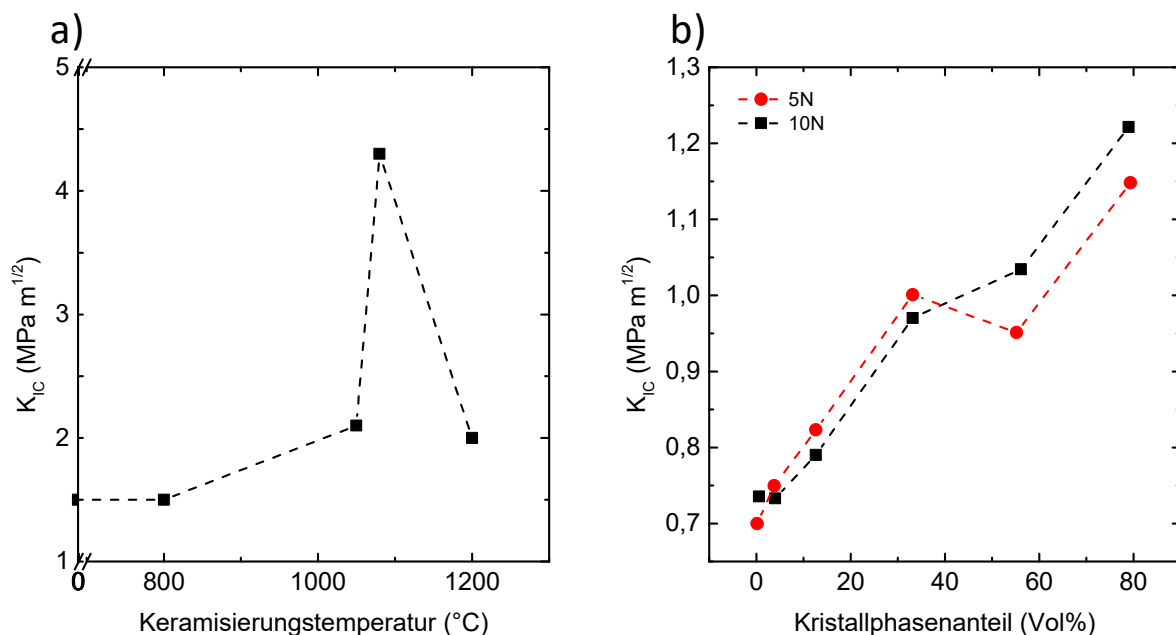


Abbildung 8-21: K_{IC} -Messung über den Kristallphasenanteil für die a) MAS-TiO₂- [Wang02] und b) LS2-Glaskeramik für 5 und 10 N [Anst81] (vermessen durch Indentation).

Im Fall der MAS-TiO₂-Glaskeramik steigt K_{IC} während der Keramisierung zunächst an, um mit höherer Keramisierungstemperatur dann abzufallen – vermutet wird durch Zunahme an Porosität der Probe. Ob es sich hierbei um Mikrorissbildung der Proben handelt ist unklar. Die LS2-Glaskeramik zeigt beim Keramisierungsprozess hingegen nur einen ansteigenden Verlauf von K_{IC} . Diese kann anhand des

K_{IC} -Verlaufes in Abbildung 6-2 nicht bestätigt werden. Hierbei nimmt der K_{IC} -Verlauf nicht linear mit dem Kristallphasenanteil zu.

Durch das kristalline Gefüge der Glaskeramik wird ein veränderter Rissfortgang gegenüber reinem Glas induziert. Durch das Vorhandensein der Kristalle kommt es zur Ablenkung und Umlenkung des Risses und einem einhergehendem Anstieg im K_{IC} . Aus diesem Grunde wird die Überführung des Glases zur Glaskeramik als ein Verstärkungsmechanismus gesehen. Ein Abfall im K_{IC} -Wert kann in der einhergehenden Zunahme der Sprödigkeit in der Glaskeramik begründet liegen.

Kato et al. [Kato10] beschreibt, dass es zwischen der Härte und dem CR -Wert keine Korrelation gibt. In dieser Arbeit wurde ein inverser Trend ($AW_K \sim 1/H$; $CR \sim 1/H$) festgestellt, der einem weichen, somit weniger sprödem Material einen höheren CR und AW_K -Wert zuschreibt (Abbildung 8-22).

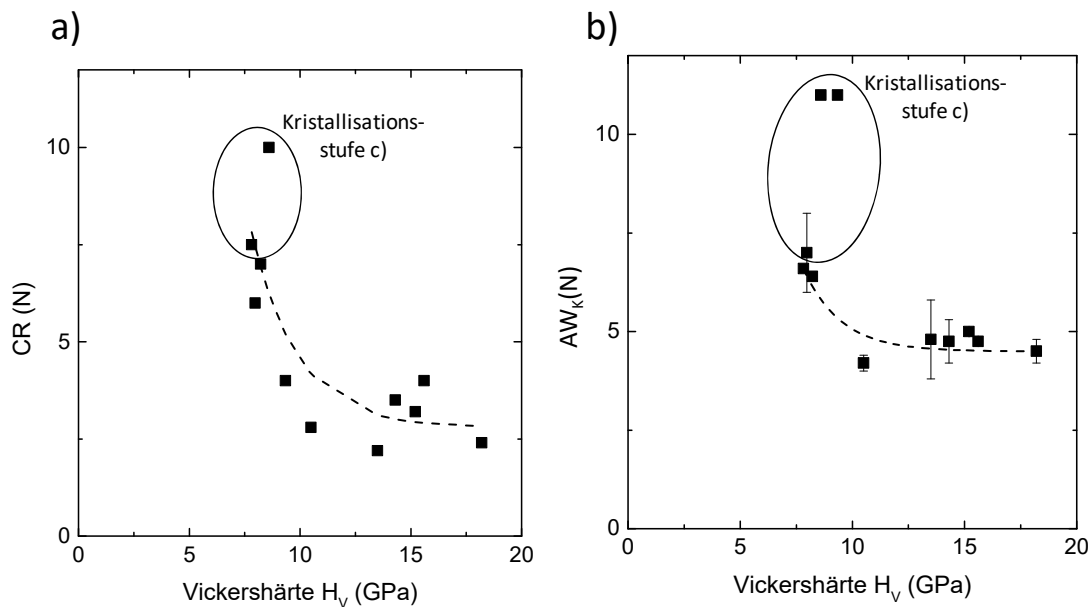


Abbildung 8-22: a) CR und b) AW_K -Wert über die Härte einer polierten R83-S39-1,5-2,5-Probe.

Weiterhin ist zu sehen, dass mit Beginn der Kristallisationsstufe c) die Werte vom Trend durch die Mikroporosität abweichen. Der Anstieg in den rissabhängigen Größen mit dem Sinken in der Härte kann durch das mikroplastische Verhalten der Glaskeramik erklärt werden. Die Verdichtung (Abbildung 6-10) in der Glaskeramik wird erschwert durch die zunehmende Hinderung der Kristalle, welches durch den Anstieg des Kristallphasenanteils gegeben ist [Stri13].

Literatur

- Ando08 M. Ando, H. Ohsato, I. Kagomiya, T. Tsuooka, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 47, No. 9 (2008) 7729–7731
- Anst81 G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 533.
- Apel08 E. Apel, J. Deubener, A. Bernard, M. Höland, R. Müller, H. Kappert, V. Rheinberger, W. Höland, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 1 (2008) 313 – 325
- Aran59 S. Aramaki, R. Roy, Journal of the American Ceramic Society 42 (1959) 644-645
- Bach95 H. Bach, Low thermal expansion glass ceramics, Springer (1995)
- Band12 P. Bandyopadhyay, A. Dey, A. K. Mandal, N. Dey, S. Roy, A. K. Mukhopadhyay, Appl Phys A 107 (2012) 685–690
- Band12B P. Bandyopadhyay, A. Dey, A. K. Mandal, N. Dey, A. K. Mukhopadhyay, Journal of Non-CRystalline Solids 358 (2012) 1091–1103
- Barb88 J. Barbier, B. G. Hyde, Acta CRyst. B44 (1988) 373-377
- Barr78 T.I. Barry, J.M. Cox, R. Morrell, Journal of Materials Science (1978) 594-610
- Bask85 S. Baskaran, S. B. Bhaduri, D. P. H. Hasselman, J. Am. Cerum. Soc. 68 [3] (1985) 112-119
- Bocc11 A.R. Boccaccini, G. Ondracek, P. Mazilu, D. Windelberg, Journal of the Mechanical Behavior of Materials 4 [2] (2011) 119–128
- Brag18 W.H. Bragg, W.L. Bragg, X-rays and Crystal Structure, G. Bell and sons Ltd., London (1918)
- Buer54 M.J. Buerger, American Mineralogist 39 (1954) 600-614
- Burn63 C. W. Burnham, Z. Krist. 118 (1963) 127-148
- Carl02 G. Carl, T. Höche, B. Voigt, Phys. Chem. Glasses 43C (2002) 256-258
- Carl82 G. Carl, Untersuchungen zum Einfluß reduzierender Schmelzbedingungen auf den Keimbildungs- und Kristallisationsmechanismus von Gläsern des Systems $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ zur Herstellung hochfester Glaskeramiken, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1982)
- Chen92 W. Cheng I. Finnie, Journal of the American Ceramic Society 75 [9] (1992) 2565-72
- Choi92 S.R. Choi, A. Chulya, J. Salem, Fracture mechanics of ceramics. 10 (1992) 73-88
- Conw80 J. C. Conway, H. P. Kirchner, Journal of materials science 15 (1980) 2879-2883
- Dann09 T. Dannoux, High thermal conductivity cordierite glass-ceramic material, WO2009070341, EP 2065346 A1 (2009)
- Darg10 O. Dargaud, L. Cormier, N. Menguy, L. Galois, G. Calas, S. Papin, G. Querel, L. Olivi, Journal of Non-CRystalline Solids 356 (2010) 2928–2934
- Darg11 O. Dargaud, L. Cormier, N. Menguy, G. Patriarche, G. Calas, Applied physics letters 99, 021904 (2011)
- Ditt11 M. Dittmer, Gläser und Glaskeramiken im System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit ZrO_2 als Keimbildner, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2011)
- Doen82 F.-D. Doenitz, K. Koch, W. Vogel, Kristallchemische Untersuchungen an einer Mg-Alumosilikatglaskeramik nach Zugabe von ZrO_2 und TiO_2 , Silikattechnik, 33 (1982) 18–21
- Dona86 K. A. Donaldsoan, H. Haselman, J. Am. Ceram. SOC. 689 [12] (1986) C-296-C-298
- Durs13 B. Durschang, J. Probst, A. Katzschnmann, DE 10 2013 108 216 B3 2014.08.07 (2013)
- Dutc13 S. Dutch, Natural and Applied Sciences, University of Wisconsin - Green Bay (2013)

- Erxl77 H. Erxleben, Beitrag zur Aufklärung der Keimbildnerwirkung von TiO₂ im ternären Magnesiumalumosilikatsystem als Basis zur Erzeugung hochfester Glaskeramiken, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1977)
- Feng13 P. Feng, C. Zhang, Z. Wu, J. Zhang, Journal of Mechanical Engineering 59 [6](2013) 367-374
- Fren87 B.M. French, P.A. Jezek, American mineralogist 63 (1987)
- Gawr13 A. Gawronski, C. Patzig, T. Höche and C. Rüssel, CRyst Eng Comm 15 (2013) 6165–6176
- Goto91 N. Gotoh, M. Hayasaka, US5028567 (1991)
- Goto96 N. Gotoh, K. Yamaguchi, US 5 567 217 (1996)
- GuWe11 W. Gua, Z. Yaoa, X. Liang, Wear 270 (2011) 241–246
- Haga79 J. T. Hagan, Journal of materials science 14 (1979) 2975-2980
- Harb14 O. A.A.-Harbia, E. M.A. Hamzawyb, Ceramics International 40 (2014) 5283–5288
- Hass85 D. P. H. Hasselman, D. Hirschfeld, H. Tawil, E. K. Beachamp, Journal of materials science 20 (1985) 4050-4056
- Hauc97 V. Hauck, Structural and residual stress analysis by nondestructive methods, Elsevier-Verlag (1997)
- Heid78 E. Heidenreich, Untersuchungen zur gesteuerten Kristallisation von Gläsern des MgO-Al₂O₃-SiO₂-Systems als Basis für die Entwicklung von Glaskeramiken, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1978)
- Heid79 E. Heidenreich, F.-D. Doenitz, H. Erxleben, G. Metz, R. Ehrt, W. Vogel, Struktur und Eigenschaften unterschiedlicher Glaskeramiken aus dem System MgO-Al₂O₃-SiO₂. Wiss. Ztschr., 28, Heft 2/3 (1979) 425–436
- Herm11 D. Herman, T. Okupski, W. Walkowiak, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 485–492
- Herm13 C. Hermansen, J. Matsuoka, S. Yoshida, H. Yamazaki, Y. Kato, Y.Z. Yue, Journal of Non-CRystalline Solids 364 (2013) 40–43
- Higg79 J. B. Higgins, P. H. Ribbe, Contributions to Mineralogy and Petrology, 68 (1979) 357-368
- Hock95 H. K. Hockin S. Jahanmir, J. Am.Ceram.Soc., 78 [2] (1995) 497-500
- Hoel12 W. Höland und G. Beall, Glass-ceramic technology, 2te Ausgabe, ISBN: 978-0-470-48787-7 (2012)
- Hoel06 W. Höland, Glaskeramik, ISBN: 978-3-7281-3706-7 (2006)
- Hoel84 W. Höland, Zur Entwicklung neuer Glaskeramiken, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1984)
- Hoel91 W. Höland, P. Wange, K. Naumann, J. Vogel, G. Carl, C. Jana, W. Götz, J. Non-CRyst. Solids 129 (1991) 152
- Holl98 T. Holland, R. Powell, J.metamorphic.Geol. 16 (1998) 309-343.
- Houe03 V. Le Houerou, J.-C. Sangleboeuf, S. Deriano, T. Rouxel, G. Duisit, Journal of Non-CRystalline Solids 316 (2003) 54–63
- Houe05 Le Houérou, Sangleboeuf, Rouxel, Key Engineering Materials 290 (2005) 31-38
- Hung06 A. Hunger, Gläser und Glaskeramiken im MgO-Al₂O₃-SiO₂-System mit hoher Mikrohärtigkeit und hohem Elastizitätsmodul, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2006)
- Hung10 A. Hunger, G. Carl, C. Rüssel, Solid State Sciences 12 (2010) 1570-1574
- Ingl13 C.E. Inglis, Stresses in a plate due to the presence of CRacks and sharp notches, Transactions of the Institute of Naval Architects 55 (1913) 219-241

- Issa13 B. Issa, I. Obaidat, International journal of molecular sciences 14 (2013) 21266-21305
- Iqba99 Y. Iqbal, W. E. Lee, D. Holland, P. F. James, Journal of materials science 34 (1999) 4399 – 4411
- Jind12 R. Jindal, W. Jatmiko, I.V. Singh, Jayaganthan, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering 11 [3] (2012) 267-283
- Kara99 A. Karamanov and M. Pelino, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 649±654
- Kato10 Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 1768-1773.
- Klec08 M. Klecka, G. Subhash, Wear 265 (2008) 612–619
- Koep86 J. Koepke, H. Schulz, Physics and Chemistry of Minerals, 13 (1986) 165-173
- Koma10 P. Komarov, Y-T Chiu, S-M Chen, P. Reineker, Macromol Theory Simul [19] (2010) 64-73
- Lapi15 B. Lapinska, J. Sokolowski, L. Klimek, M. Lukomska-Szymanska, Dent. Med. Probl., 52 [1] (2015) 71–77
- Lawn80 B. R. Lawn, A. G. Evans, D. B. Marshall, Journal of the American Ceramic Society 63 [9-10] (1980) 574-581
- Lieb85 F. Liebau, Structural chemistry of silicates, Springer Verlag, ISBN: 978-3-642-50078-7 (1985)
- Lieb04 R. Liebold, T. Zachau, D. Sprenger, I. Mitra, B. Durschang, M. Krauss, DE 102 45 233 B3 (2004)
- LiK98 K. Li, Y. Shapiro, J. C. M. L, Acta mater. 46 [15] (1998) 5569±5578
- Limb15 R. Limbach, A. Winterstein-Beckmann, J. Dellith, D. Möncke, L. Wondraczek, Journal of Non-CRystalline Solids 417–418 (2015) 15–27
- Madh99 C. D. Madhusoodana, R. N. Das, A. M. Umarji, P. K. Panda, T. S. Kann, Symposium on International Automotive Technology (1999) 990008
- Mail10 S. Mailadil, Dielectric Materials for Wireless Communication, Elsevier Science, EAN: 9780080560502 (2010)
- Maki73 A. Makishima, J.D. Mackenzie, Journal of Non-CRystalline Solids 12 [1] (1973) 35-45
- Mast96 V. R. Mastelaro, E. D. Zanotto, Journal of Non-CRystalline Solids 194 (1996) 297-304
- Mast99 V. R. Mastelaro, E. D. Zanotto, Journal of Non-CRystalline Solids 247 (1999) 79±86
- Mats17 J. Mats, D. Guo, S. Yoshida, Frontiers in Materials 4 [8] (2017) 1-5
- Merl80 S. Merlino, Zeitschrift fur Kristallographie 151 (1980) 91-100
- Mich83 T.A. Michalske, S.W. Freiman, Journal of the American Chemical Society 66, 284-288 (1983)
- Mill79 P.W. McMillan, Glass-ceramics, Academic Press Inc., London, 2te Ausgabe (1979)
- Mine98 I. Mineto, N. Kunihiro, S. Fumiyuki, S. Naoto, JP2000044279A (1998)
- Miya12 A. Miyamoto, R. Nagumo, A. Suzuki, R. Miura, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba S. Kozawa, A. Chatterjee, A. Okada, SAE Technical Papers, doi:10.4271/2012-01-1292 (2012)
- Miya53 A. Miyashiro, Proceedings of the Japan Academy [29] (1953) 321-323
- Moor68 P.B. Moore, Nature 218 (1968) 81-82
- Mori06 N. Mori, Y. Sugimoto, J. Harada, Y. Higuchi, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1925–1928

- Moul67 R. E. Moul, Fundamental Phenomena in the material science, 4, Plenum (1967)
- Muel02 K. Müller, Beitrag zu Herstellung und Charakterisierung thermisch gespritzter kurzfaserverstärkter Kompositschichten (2002)
- Myse05 B.O. Mysen, P. Richet, Silicate glasses and melts – properties and structure, Elsevier, First Edition (2005)
- Nieu37 W. Nieuwenkamp, Zeitschrift für Kristallographie - *CR*ystalline Materials, Band 96, Heft 1-6 (1937) 454–458
- Ohsa10 H. Ohsato, I. Kagomiya, M. Terada, K. Kakimoto, Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 315–318
- Ohsa11 H. Ohsato, J.-S. Kim, A.-Y. Kim, C.-I. Cheon, K.-W. Chae, Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 09NF01
- Ohsa12 H. Ohsato, M. Terada, K. Awakura, Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 09LF02
- Osbo60 E.F. Osborn, A. Muan, American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation (1960)
- Patz14 C. Patzig, M. Dittmer, A. Gawronski, T. Höche C. Rüssel, *CR*ystEngComm 16 (2014) 6578
- Pavl71 N.M. Pavluschkina, R.J. Chodakovskaja, Über den Entmischungsmechanismus bei der Sitaltbildung von titanhaltigen Gläsern, Kongressmat, Verlag Nauka (1971)
- Pavl71B N.M. Pavluschkina, R.J. Chodakovskaja, Über die Phasentrennung beim Sitallisierungsprozeß im System $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, Isv. AN SSSR neorg. mat., 7, (1971) 846–849
- Peac73 D.R. Peacor, Zeitschrift für Kristallographie, 138 (1973) 274–298
- Peit12 O. Peitl, E.D. Zanotto, F.C. Serbena, L.L. Hench, Acta Biomater. 8 (2012) 321–332
- Peti09 F. Petit, C. Ott, F. Cambier, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 1299–1307
- Pick08 L. R. Pinckney and G. H. Beall, J. Am. Ceram. Soc. 91 [3] (2008) 773–779
- Pinc87 L.R. Pinckney, US4687750 (1987)
- Pinc99 L.R. Pinckney, US005968857A (1999)
- Pinc99B L.R. Pinckney, Transparent, high strain point spinel glass-ceramics, J. Non-*CR*yst. Solids, 255 (1999) 171–177.
- Pint07 H. Pinto, L. Ito, M. Crovace, E.B. Ferreira, F. Fauth, T. Wroblewski, E.D. Zanotto, A.R. Pyzalla, Journal of Non-*CR*ystalline Solids 353 (2007) 2307–2317
- Poen15 A. Pönitzsch, M. Nofz, L. Wondraczek, J. Deubener, Journal of Non-*CR*ystalline Solids 434 (2016) 1–12
- Qiao16 J. Qiao, H. Jia, P. K. Liaw, Materials Science and Engineering R 100 (2016) 1–69
- Quin15 A. Qinglong, M. Weiwei, C. Ming, Materials 8 [4] (2015) 1428–1441
- Rabe04 R. Rabea, J.-M. Breguet, P. Schwaller, S. Staussa, F.-J. Hauga, J. Patscheider, J. Michler, Thin Solid Films 469–470 (2004) 206–213
- Rank18 G.A. Rankin, H.E. Merwin, The American Journal of Science 45 (1918) 301–325
- RayC96 C.S. Ray, Q. Yang, W. Huang, D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc 79 [12] (1996) 3155–3160
- Redf99 S. A. T. Redfern, R. J. Harrison, H. St C O'Neill, D. R. R. Wood, American Mineralogist, 84 (1999) 299–310
- Reus29 A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. 9 (1929) 49–58

- Rich11 R. Richie, *nature materials* 10 (2011) 817-822
- Riet67 H. M. Rietveld, *Acta CRystallographica* 22 (1967) 151-152
- Riet69 H.M. Rietveld, *Journal of applied CRystallography* 2 (1969) 65-71
- Roch89 Jean Rocherulle, C. Ecolivet, M. Poulain, P. Verdier, Y. Laurent, *Journal of Non-CRystalline Solids* 108 (1989) 187-193
- Roes08 J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, Vieweg+Teubner, 3 Auflage (2008)
- Roos02 C. H.-G. Roos, *Untersuchungen zum Thermoschockverhalten von Keatit-Mischkristall-Glaskeramiken*, Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2002)
- Roos07 C. Roos, O. Becker, F. Siebers, *J Mater Sci* 42 (2007) 50–58
- Roux07 T. Rouxel, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 3019-3039
- Roux14 T. Rouxela, P. Sellappan, F. Célarié, P. Houizot, J.-C. Sangleboeuf, C. R. *Mecanique* 342 (2014) 46–51
- Roux15 T. Rouxel, *Phil. Trans. R. Soc. A* 373 (2015) 20140140
- Rues12 C.Rüssel, A. Gawronski, *Dentalnews*, 6.Jahrgang (2012)
- Schm05 M. Schmücker, H. Schneider, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [10] (2005) 2935-2937
- Schu15 S. Schula, *Charakterisierung der Kratzanfälligkeit von Gläsern im Bauwesen*, TU Darmstadt, Springer (2015)
- Schw94 K.B. Schwartz, D.B. Leong, R.L. McConville, *Physics and Chemistry of Minerals* 20 (1994) 563-574
- Serb11 F. Serbena, G. Souza, E. D. Zanotto, J. Lumeau, L. Glebova, L. Glebov, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [3] (2011) 671-674
- Serb11B F.C. Serbena, V.O. Soares, O. Peitl, H. Pinto, R. Muccillo, E.D. Zanotto, *J. Am. Ceram.* 94 [4] (2011) 1206–1214
- Serb12 F. Serbena, E. D. Zanotto, *Journal of Non-CRystalline Solids* 358, [6-7] (2012) 975-984
- Serb15 F.C. Serbena, I. Mathias, C.E. Foerster, E.D. Zanotto, *Acta Materialia* 86 (2015) 216–228
- Shao04 H. Shao, K. Liang, F. Peng, *Ceramics International* 30 (2004) 927–930
- Song07 K. X. Song, X. M. Chen, X. C. Fan, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 [6] (2007) 1808–1811
- Song15 W. Song, K. Song, L. Peng, *J. Am. Ceram. Soc.* (2015), 1-6
- Spau74 S. Spauszus, *Werkstoffkunde Glas*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1. Auflage (1974)
- Stoo59 Stookey, *Ind. Eng. Chem.* 51 [7] (1959) 805–808
- Stri13 S.Striepe, M. Potuzak, M. M. Smedskjaer, J. Deubener, *Journal of Non-CRystalline Solids* 362 (2013) 40–46
- Stru82 H Strunz, C Tennyson, *Mineralogische Tabellen*, Akademie-Verl.-ges. Geest & Portig, Leipzig (1982)
- Subh05 G. Subhash, R. Bandyo, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [4] (2005) 918–925
- Swai79 M. V. Swain, *Proc. R. Soc. Lond. A.* 366 (1979) 575-597
- Taka36 K. Takane, T. Takeuchi, *Jpn. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol. J.* [16] (1936) 101–127
- Tamm33 Tammann, Gustav (1933). *Der Glaszustand*, Leipzig: L. Voss. Retrieved 2010-09-12

- Todd11 J.-C. Todd, T. Völkel, Wissenschaftliche Dokumentation IPS e.max® CAD-on (2011)
- Troi05 U. Troitzsch, A. G. Christy, D. J. Ellis, Physics and Chemistry of Minerals, 32 (2005) 504-514
- Tsun03 T. Tsunookaa, M. Androua, Y. Higashidaa, H. Sugiurab, H. Ohsatoc, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 2573–2578
- Visi06 F. Visinka, Stoßfestigkeit von Li₂O·Al₂O₃·SiO₂ - Glaskeramiken, Bayrischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2006)
- Voge76B W. Vogel, E. Heidenreich, H. Weiß, Glaskeramiken hoher mechanischer Festigkeit und gleichzeitig großer chemischer Beständigkeit. DD-WP 127 577 (1976)
- Voge65 W. Vogel, Struktur und Kristallisation der Gläser, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1965)
- Voge76 W. Vogel, E. Heidenreich, H. Weiß, Titandioxidhaltige Glaskeramiken hoher mechanischer Festigkeit, DD-WP 127 795 (1976)
- Voge92 W. Vogel, Glaschemie, Springer, Berlin/Heidelberg, Auflage 3 (1992)
- Voig89 W. Voigt, Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper, Annalen der Physik. 274 (1889) 573–587
- Vull04 P. Vullo, M. J. Davis, Journal of Non-Crystalline Solids 349 (2004) 180–184
- Wada74 M. Wada, H. Furuawka, K. Fujita, Proc. X Int. Congr. Glass 11 (1974) 39
- Wied74 S.M Wiederhorn, H. Johnson, A.M. Diness, A.H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 336–341
- Wila05 T. Wilantewicz, crack initiation behavior of optical glasses from vickers indentation, Alfred university (2005)
- Wint79 J. K. Winter, S. Ghose, American Mineralogist, 64 (1979) 573-586
- Ylae83 J. Ylä-Jääski, H.U. Nissen, Phys. Chem. Minerals 10 (1983) 47-54
- Yoko69 H. Yokota, H. Sakata, M. Nishibori, K. Kinoshita, surface science 16 (1969) 265-274
- Yosh04 S. Yoshida, A. Hidaka, J. Matsuoka, Journal of Non-Crystalline Solids 344 (2004) 37–43
- Yosh05 S. Yoshida, T. Hayashi, T. Fukuhara, K. Soeda, Fracture Mechanics of Ceramics 14 (2005) 101-111
- Zdan73 W. Zdaniewski, Journal of Materials Science 8 (1973) 192-202
- Zdan75 W. Zdaniewski, J. Am. Ceram. Soc., 58 (1975) 163–169
- Zeng95 K. Zeng, D.J. Rowcliffe, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 1935-1943
- Zhan12 C. Zhang, P. Feng, J. Zhang, International Journal of Machine Tools & Manufacture 64 (2013) 38–48
- ZouX03 X.Zou, K. Uchida, US 6627565 B1 (2003)

Symbolverzeichnis

<i>a</i>	Länge des Initailrisses
<i>B</i>	Probenbreite
<i>c</i>	Risslänge
<i>c_l</i>	Longitudinale Geschwindigkeit
<i>COD</i>	Crystallography Open Database
<i>CR</i>	Bruchwiderstand
<i>Crd</i>	Cordierit
<i>Crs</i>	Cristobalit
<i>c_t</i>	transversale Geschwindigkeit
<i>D</i>	Probendicke
<i>d</i>	Arithmetischer Mittelwert der Eindruckdiagonalen
<i>d_{hkl}</i>	Netzebenenabstand
<i>DIL</i>	Dilatometer
<i>DOE</i>	design of experiments
<i>DSC</i>	Dynamischen Differenzkalorimetrie
<i>E</i>	Elastizitätsmodul
<i>EDX</i>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<i>En</i>	Enstatit
<i>e_T</i>	Duktilität
<i>FIB</i>	Focused-ion-beam
<i>F_{max}</i>	maximale Eindringkraft
<i>Fo</i>	Fosterit
<i>G</i>	Giga
<i>g</i>	Gramm
<i>G_m</i>	Schermodul der Matrix
<i>h</i>	Stunde
<i>HF</i>	Flusssäure
<i>h_{max}</i>	maximale Eindringtiefe des Indenters
<i>HQMK</i>	Hochquarz-Mischkristall
<i>H_V</i>	Vickershärte
<i>Hz</i>	Hertz
<i>Ir</i>	Iridium
<i>K</i>	Kelvin
<i>AW_K</i>	Konstante Ausmuschelungswahrscheinlichkeit
<i>K_{lc}</i>	Risszähigkeit
<i>K_K</i>	Bulkmodul der Kristalle
<i>K_m</i>	Bulkmodul der Matix
<i>Kor</i>	Korund
<i>l</i>	Probenlänge
<i>LAS</i>	Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ –System / Lithium-Alumosilicat-System
<i>LS</i>	Li ₂ O-SiO ₂ / Lithiumdisilikat-System
<i>M</i>	Mega
<i>Ma%</i>	Massenprozent
<i>MAS</i>	MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -System/ Magnesium- Alumosilicat-System
<i>m_f</i>	Masse der Flüssigkeit
<i>min</i>	Minute

m_l	Masse der Luft
Mol%	Molprozent
Mul	Mullit
n	Nano
N	Newton
n	Beugungsordnung
n.b.	Nicht bestimmt
P	Kraft beim Eindrucksversuch
Pa	Pascal
AW_P	Progressive Ausmuschelungswahrscheinlichkeit
Per	Periklas
P_{max}	Max Belastung
ppm	Parts per million
Pt	Platin
r	Keimradius
R	Radius
R	$2Al_2O_3/(2Al_2O_3 + MgO)$
R_a	Rauigkeit
REK	röntgenographischen Elastizitätskonstanten
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
Rh	Rhodium
S	$Al_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2)$
S_0	Abstand der Stützrollen in dem 4-Biegung-Messaufbau
Sap	Sapphirin
SiC	Siliziumkarbid
Sp	Spinell
T	Temperatur
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_f	fiktive Temperatur
T_g	Glastransformationstemperatur
T_R	Raumtemperatur
Tri	Tridymit
T_L	Liquidustemperatur
T_S	Schmelztemperatur
V	bewegtes Volumen
v	Geschwindigkeit
Vol%	Volumenprozent
V_p	Pile-up Volumen
V_R	Recovery Volumen
W	Probenhöhe
x	Kristallphasenanteil
XRD	Röntgendiffraktometrie
z/x	Achsenverhältnis von Fasern
ZMAS	ZnO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient

α_G	Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Glasmatrix
α_K	Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Kristalle
Δd	Änderung der Probendicke (Querkontraktion)
Δl	Änderung der Probenlänge (Längsdehnung)
η	Kristallisationsgrad
ε	Gitterverspannung
ν	Poissonzahl bzw. Querkontraktionszahl
ρ	Dichte
ρ_G	Dichte des Restglases
ρ_{GK}	Dichte der Glaskeramik
ρ_K	Dichte der Kristallphasen
Σ	Spannung an der Rissspitze
σ_0	Zugspannung
σ_K	Spannung im Kristall
σ_M	Spannung in der Matrix
$\psi, \theta hkl$	Beugungswinkel
μ	Mikro
%	Prozent
°C	Grad Celsius

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1-1: Überblick über den Herstellungsprozess einer Glaskeramik (T_g = Glasübergangstemperatur; T_L = Liquidustemperatur; T_R = Raumtemperatur).	3
Abbildung 2.2.1-1: Phasendiagramm des $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ -Systems in Mol% [angelehnt an Osbo60 und Myse05].	5
Abbildung 2.2.1-2: Links: ZrO_2 -Keime [Rues12], rechts TiO_2 -reiche Tröpfchen [Shao04] im MAS-System.	6
Abbildung 2.2.1-3: Schematische Struktur von Indialith, Sicht auf (001) [Song15].	7
Abbildung 2.2.1-4: Schematische Struktur von Cristobalit, Sicht auf (100) [Koma10].	8
Abbildung 2.2.1-5: Schematische Struktur von Sapphirin, Sicht auf (111) [Dutc13].	8
Abbildung 2.2.1-6: Schematische Struktur von Mullit, Sicht auf (001) [Schm05].	9
Abbildung 2.2.1-7: Schematische Struktur von Spinell, Sicht auf (100) [Issa13].	9
Abbildung 2.2.1-8: a) Spinell, TEM-Aufnahme; [Pick08]; b) Cordierit, REM-Aufnahme einer Glaskeramik, keramisiert bei 1250 °C, HF-geätzt 30 sec [Bask85]; c) Mullit, REM-Aufnahme einer Glaskeramik, HF-geätzten [Ylae83].	10
Abbildung 2.2.2-1: Li_2O-SiO_2 -Phasendiagramm in Mol% [Soar03].	11
Abbildung 2.2.2-2: Lithiumdisilikat-Glaskeramik (REM-Aufnahme nach einer 20 sec Ätzung mit 8%-iger HF-Säure) [Lapi15].	12
Abbildung 2.3-1: Festigkeit über der Fehlertiefe für verschiedene Gebrauchszustände [Moul67].	14
Abbildung 2.3-2: Risswachstumswahrscheinlichkeit über Spannungsintensitätsfaktor für verschiedene Feuchtigkeitsgrade [Wied74].	14
Abbildung 2.4-1: Grundlegende Rissysteme eines Kratzers bestehend aus Radial-, Lateral- und Medianrissen auf einer Glasoberfläche [angelehnt an Quin15].	16
Abbildung 2.4-2: Charakteristische Bereiche beim Kratzen mit progressiver Belastung für Glas [angelehnt an Houe05].	17
Abbildung 2.4-3: Ausmuschelung gezeigt in REM-Aufnahmen (links) sowie als Skizze (rechts)- (Präparation: MAS-Glas, gebrochen und ungeätzt, Pt-Pd-besputtert).	18
Abbildung 2.4-4: Bruch der Si-O-Si-Bindungen durch H_2O -Moleküle [angelehnt an Mich83].	19
Abbildung 3-1: Einflüsse des Gefüges auf die Rissbildung in Glaskeramiken.	20
Abbildung 4.1-1: Zusammensetzung in Mol% im MAS-System und zugehöriges Konstitutionsdreieck aus Cordierit, Sapphirin und Spinell.	21
Abbildung 4.2-1: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses der Grüngläser.	22
Abbildung 4.3.1-1: LSM-Aufnahmen (Laser scanning microscopy) von ausgewählten Vickerseindrücken in unpoliertem R83-S39-1,5-2,5-Glas für 1, 2, 5, 10 und 20 N unter inerter Atmosphäre (Stickstoff).	25
Abbildung 4.3.1-2: Rissinitiierungswahrscheinlichkeit als Funktion der Last. Bestimmung des CR-Wertes – a) vier radiale Risse und b) keinen radialen Riss [angelehnt an Kato10].	25
Abbildung 4.3.2-1: Schematischer Knoopindenter sowie schematischer Messaufbau zur Untersuchung der Ausmuschelung unter konstanter Belastung.	26
Abbildung 4.3.2-2: Optische Mikroskopie (Auflicht) eines a) ausmuschelungsfreien Kratzers und b) ausgemuschelten Kratzers (R83-S39-1,5-2,5-Glas - poliert).	27
Abbildung 4.3.2-3: Wahrscheinlichkeit der Ausmuschelung über die Normallast. Bestimmung des AW_K -Wertes.	27
Abbildung 4.3.2-4: Optische Mikroskopie (Auflicht) der Wahrscheinlichkeit zur Ausmuschelung von 20 Kratzern bei unterschiedlicher konstanter Normalkraft (1-5 N) auf der polierte R83-S39-1,5-2,5-Glasoberfläche an Luft.	28

Abbildung 4.3.2-5: Vermessung der maximalen Breite des ausgemuschelten Kratzers.	28
Abbildung 4.3.2-6: Eingebraachte Kratzer in hoch keramisierten Proben (R83-S39-3-5-Zusammensetzung).	29
Abbildung 4.3.4-1: Schematischer Aufbau der Brückenmethode.	29
Abbildung 4.4.6-1: Änderung des Netzebenenabstands (d_{hkl}) sowie Verschiebung der Reflexlage durch Gitterverformung.	33
Abbildung 4.4.6-2: Messrichtungen bei der Vier-Kreis-Diffraktometrie.	34
Abbildung 4.4.8-1: Schematische Darstellung des Rauheitswertes.	36
Abbildung 5.1-1: DSC-Messungen eines Splitters (schwarz) und des Pulvermaterials (rot) des R83-S39-0-0-Glases.	37
Abbildung 5.1-2: Querschnitt unter dem REM der R83-S39-0-0-Glaskeramik (Probe gebrochen, senkrecht zur Oberfläche und mit Pt/Pd besputtert- Detektoreinstellung Inlense/SE).	38
Abbildung 5.1-3: REM-Aufnahme der Oberflächenkristalle der R83-S39-3-5- Glaskeramik (mit Gold besputtert, REM-SE Detektor).	38
Abbildung 5.1-4: Homogene Verteilung der Kristalle an der Oberfläche der a) R83-S39-1,5-2,5- und b) R83-S39-3-5-Glaskeramik (Probe senkrecht zur Oberfläche gebrochen, geätzt und mit Pt/Pd besputtert- Detektoreinstellung Inlense/SE).	39
Abbildung 5.1-5: Massenanteil der verschiedenen Kristallphasen über der Haltetemperatur für R83-S39-1,5-2,5.	40
Abbildung 5.1-6: Massenanteil der verschiedenen Kristallphasen über der Haltetemperatur für R83-S39-3-5.	41
Abbildung 5.1-7: Gefügeentwicklung der R83-S39-3-5-Glaskeramik (geätzt mit 2% HF, 10% H ₂ SO ₄ 1:1 und besputtert mit Pt/Pd - Detektoreinstellung Inlense/SE).	42
Abbildung 5.1-8: Zunahme der Porosität bei einer Keramisierung oberhalb von 1225 °C (links: unpolierte Probe; rechts: polierte Probe).	43
Abbildung 5.1-9: Massenanteil der verschiedenen Kristallphasen über der Haltetemperatur für LSP.	43
Abbildung 5.1-10: Gefügeentwicklung für LSP (mit 2% HF, 10% H ₂ SO ₄ 1:1 geätzt und Pt/Pd besputtert) - Detektoreinstellung Inlense/SE.	44
Abbildung 5.2-1: Wahrscheinlichkeit der Ausmuschelung über die Kratzbelastung für die R83-S39-3-5-Glaskeramik- sigmoidale Funktion (Weibull) unpoliert an normaler Atmosphäre.	45
Abbildung 5.2-2: Verlauf des AW_K -Werts über die Keramisierungstemperatur für das R83-S39-1,5-2,5- und R83-S39-3-5-System (poliert).	46
Abbildung 5.2-3: Verlauf des AW_K -Werts über die Keramisierungstemperatur für LSP.	47
Abbildung 5.2-4: Optische Mikroskopaufnahmen der Kratzer bei 6 N für das Ausgangsglas und der keramisierten R83-S39-3-5-Proben (polierte Oberfläche).	48
Abbildung 5.2-5: Verlauf der Kratzerbreite bei 6 N für das Ausgangsglas und für unterschiedlich keramisierte R83-S39-1,5-2,5- und R83-S39-3-5-Proben über die Keramisierungstemperatur (polierte Oberfläche).	49
Abbildung 5.2-6: Verlauf des a) E-Moduls und der b) H_V über die Keramisierungstemperatur für die R83-S39-1,5-2,5- (schwarz) und R83-S39-3-5- Zusammensetzung (rot).	50
Abbildung 5.2-7: Verlauf der Härte und des E-Moduls über die Keramisierungstemperatur der LSP-Zusammensetzung.	51

Abbildung 5.2-8: Spannung an der Oberfläche für die R83-S39-3-5-Glaskeramik bestimmt anhand a) Vier-Kreis-Goniometermessungen (poliert) und b) Berechnung nach Serbena [Serb11] über die Kristallphasenentwicklung.	52
Abbildung 5.2-9: Spannungsabbau außerhalb des Kristalls (T = tangential, R = radial) [angelehnt an Serb12].	53
Abbildung 5.2-10: Verlauf der Dichte der a) R83-S39-1,5-2,5- (schwarz) und R83-S39-3-5-Glaskeramik (rot) und b) LSP-Glaskeramik über die Keramisierungstemperatur.	53
Abbildung 5.3-1: Normierter Verlauf der Restglaszusammensetzung über die Keramisierungstemperatur in Mol% ohne Keimbildner für die R83-S39-3-5 Glaskeramik.	55
Abbildung 5.3-2: Entwicklung der Restglaszusammensetzung der R83-S39-3-5-Glaskeramik im MAS-Dreiphasendiagramm – a) Entstehung von Spinell, b) Sapphirin und c) Indialith und Mg-HQMK, grüne Markierung bei der letzten schmelzbaren Restglaszusammensetzung [Mol%].	56
Abbildung 5.3-3: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Kristallphasen im MAS-System [Mol%].	59
Abbildung 5.3-4: Spannungsbestimmung für die Glasmatrix der R83-S39-3-5-Glaskeramik nach Serbena et al [Serb12].	60
Abbildung 5.4-1: Vergleich der Ausmuschelung von MAS- und LSP-Glaskeramik bei verschiedenen Keramisierungen – gekratzt bei 6 N (mit 2% HF, 10% H ₂ SO ₄ 1:1 geätzt und Pt/Pd besputtert) – REM-Detektoreinstellung Inlense/SE.	61
Abbildung 5.4-2: Rissfortpflanzung in R83-S39-3-5-Glas und Glaskeramik für unterschiedliche Keramisierungen bei Kratzervorgängen mit 6 N (nicht geätzt, mit Pt/Pd besputtert – REM- Detektoreinstellung Inlense/SE).	62
Abbildung 5.4-3: Risswachstum in der LSP-Glaskeramik (500 °C/5 min) anhand REM-Aufnahmen (ungeätzt, mit Pt/Pd besputtert - Detektoreinstellung Inlense/SE)).	63
Abbildung 5.4-4: Vergleich radialer (CR), mediane (K _{IC}) und lateraler (AW _K) Rissbildung der polierten R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik über die Keramisierungstemperatur - CR-Wert (blau), K _{IC} -Wert (grün) und AW _K -Wert (rot).	64
Abbildung 5.5-1: Verlauf der Rauigkeit der polierten (blau) und unpolierten (rot) R83-S39-3-5-Proben über die Keramisierungstemperatur.	65
Abbildung 5.5-2: AW _K -Werte der polierten (blau) und unpolierten (rot) R83-S39-3-5-Glaskeramik über die Keramisierungstemperatur.	66
Abbildung 5.5-3: Eigenspannungsmessungen der Oberfläche mittels Vier-Kreis-Goniometer an polierten (rot) und unpolierten (schwarz) R83-S39-3-5-Proben in Bezug auf die Kristallphasenentwicklung.	67
Abbildung 5.5-4: Breite der Kratzer für unpolierte Proben (rot) und polierte (blau) R83-S39-3-5-Proben über die Keramisierungstemperatur (Belastung: 6N).	68
Abbildung 5.5-5: Mikroskopbild einer a) polierten und b) unpolierten R83-S39-3-5-Glaskeramik keramisiert bei 1000 °C/5 min und gekratzt bei 6 N.	69
Abbildung 5.6-1: Breite der Kratzer direkt nach dem Kratzversuch für polierte Proben, gekratzt an Luft (rot) und unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) (grün) für die R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik über die Keramisierungstemperatur.	70
Abbildung 5.6-2: Breite der Kratzer für polierte Proben, gekratzt unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) (hellgrün) und danach 24 h gelagert an Luft (braun) für die R83-S39-1,5-2,5-Glaskeramik über die Keramisierungstemperatur.	71

Abbildung 5.6-3: Bruchflächen (senkrecht zu den Kratzern) a) an Raumluft bei 6 N und b) unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) bei 7N gekratzt für die Zusammensetzung R83-S39-3-5 (gebrochen und mit Pt/Pd besputtert – REM-Detektoreinstellung Inlense/SE).	72
Abbildung 5.6-4: Untersuchung des Einflusses der Atmosphäre mit FIB-Behandlung zur Freilegung des Rissystems unterhalb der Oberfläche (mit Pt/Pd besputtert und während des FIB-Abtrags mit Kohlenstoff nachgesputtert).	73
Abbildung 6-1: Kristallisationsstufen im MAS-System a) Grünglas, b) Zweiphasen-Material und c) Gefüge mit Mikrorissen	79
Abbildung 6-2: Verlauf des a) AW_K -, CR- und K_{IC} -Wertes und b) der Kratzerbreite über die Kristallphasenentwicklung R83-S39-1,5-2,5 (poliert).	80
Abbildung 6-3: Verlauf des a) AW_K -Wertes und b) der Kratzerbreite über die Kristallphasenentwicklung R83-S39-3-5 (poliert).	81
Abbildung 6-4: Verlauf des AW_K -Wertes über die Kristallphasenentwicklung für die LSP-Zusammensetzung.	82
Abbildung 6-5: Rissverlauf in einer Lithiumdisilikat-Glaskeramik a) durchlaufender Riss ohne Mikrorissverschiebung b) geschlängelter Verlauf und c) Wandern durch die Glasphase [Apel08].	83
Abbildung 6-6: Schematischer Rissverlauf wenn a) die thermische Ausdehnung der Kristalle (α_P) größer ist als der Glasmatrix (α_M) und b) umgekehrt [angelehnt an Serb12].	84
Abbildung 6-7: Tangentialer und radialer Spannungsverlauf für den Fall einer geringeren thermischen Ausdehnung der Matrix als der Kristalle [nach dem Modell von Serb12].	85
Abbildung 6-8: Radiale Spannung der Kristalle und deren Abfall außerhalb des Kristalls mit dem Abstand r für mittlere Kristallphasenanteile, berechnet für R83-S39-3-5 nach Mast96.	86
Abbildung 6-9: Volumen der Kristalle und des eigenspannungsbehafteten Bereiches incl. Kristalle im R83-S39-3-5-System über den Kristallphasenanteil.	87
Abbildung 6-10: Profilaufnahme mittels Lasermikroskopaufnahmen von Vickerseindrücken (9,81 N) für verschiedene Keramisierungen der R83-S39-3-5-Zusammensetzung.	88
Abbildung 6-11: AW_K -Wert als Funktion der Dichte für die a) R83-S39-1,5-2,5- (schwarz), R83-S39-3-5-(rot) und b) LSP-Glaskeramik .	89
Abbildung 6-12: Schematische Darstellung der zweiten möglichen Ausmuschelung bei Lagerung an Luft.	91
Abbildung 8-1: Messung des AW_P -Wertes durch Bestimmung des Ausmuschelungsanfangs im Bereich von 0,1 bis 4 N – polierte MAS1-Probe, Luft.	96
Abbildung 8-2: Verschiedene Kratzer belastet unter progressiver Normallast für die polierte MAS1- Zusammensetzung an Luft.	97
Abbildung 8-3: Gegenüberstellung der Auftragung der Ausmuschelungswahrscheinlichkeit bei a) konstanter und b) progressiver Belastung für eine polierte Bleisilikatoberfläche, gefittet mit einer sigmoidalen Funktion (Gaus).	97
Abbildung 8-4: Vergleich der Methode mit progressiver Belastung - AW_P und der vorgestellten Methode (konstante Belastung - AW_K) anhand Gläser (Tabelle 8-1) und MAS-Gläser (Tabelle 8-2).	98
Abbildung 8-5: Änderung des AW_P -Wertes mit der Änderung der Lastrate für kommerzielle und MAS-Gläser.	99
Abbildung 8-6: CR über AW_K für unterschiedliche kommerzielle Glastypen.	99
Abbildung 8-7: Verschiedene Ausmuschlungsform bei der AW_K -Messung von verschiedenen Glastypen mit aufsteigender Poissonzahl.	102

Abbildung 8-8: Verschiedene Erscheinungsformen bei der AW_P -Messung von verschiedenen Glastypen mit aufsteigender Poissonzahl.	103
Abbildung 8-9: Inselartiges Ausmuschelungsverhalten von verschiedenen Glastypen während des Kratzenvorgangs mit progressiver Belastung (Belastung von 0,1 N bis 4 N, Luft).	103
Abbildung 8-10: Mikroskopaufnahmen für fünf verschiedene Glastypen mit aufsteigender Poissonzahl bei einer Belastung von 9,81 N an inerter Atmosphäre.	104
Abbildung 8-11: Zurücklaufen des lateralen Risses beim Kratzprozess mit progressiver Belastung für R83-S39-3-5 an Luft.	105
Abbildung 8-12: Aufnahme der Kratzertiefe beim Kratzen in situ (blau) und die endgültige Tiefe (grün) beim post scan.	106
Abbildung 8-13: Auftragung des Quotienten E-Modul/Härte über die Poissonzahl für verschiedene Glassysteme nach Rouxel et al. [angelehnt an Roux15].	107
Abbildung 8-14: Verlauf der Härte für verschiedene MAS-Glaszusammensetzungen in Abhängigkeit vom S-Verhältnis.	109
Abbildung 8-15: Verlauf des E-Moduls für verschiedene MAS-Glaszusammensetzungen in Abhängigkeit vom S-Verhältnis.	109
Abbildung 8-16: Verlauf von AW_K für verschiedene MAS-Glaszusammensetzungen in Abhängigkeit vom S-Verhältnis.	110
Abbildung 8-17: Verlauf von CR für verschiedene MAS-Glaszusammensetzungen in Abhängigkeit vom S-Verhältnis.	110
Abbildung 8-18: Verlauf der Poissonzahl für verschiedene MAS-Glaszusammensetzungen in Abhängigkeit vom S-Verhältnis.	111
Abbildung 8-19: Vergleich des E-Moduls der R83-S39-3-5-Glaskeramik mit der Lithiumdisilikatglaskeramik nach Serbena über den Kristallphasenanteil.	112
Abbildung 8-20: E-Modulverlauf über die Kristallisationstemperatur nach Hunger [Hung08]	113
Abbildung 8-21: K_{IC} -Messung über den Kristallphasenanteil für die a) MAS- TiO_2 - [Wang02] und b) LS2-Glaskeramik für 5 und 10 N [Anst81] (vermessen durch Indentation).	113
Abbildung 8-22: a) CR und b) AW_K -Wert über die Härte einer polierten R83-S39-1,5-2,5-Probe.	114

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name Belma Hota
Geburtsdatum 16.12.1987 in Sarajevo
Nationalität deutsch

Berufserfahrung

Okt 2016 – jetzt **Opel AG**
-Projektleitung ATW (Advanced development work)

Jul 2013-Jul 2016 **SCHOTT AG, F&E-Materialentwicklung, Mainz**
- Erstellung der Doktorarbeit „Kratzbeständigkeit von Glaskeramiken im Magnesiumalumosilikatsystem“
- Projektplanung und Koordination
- Budgetverantwortung

Mär 2013-Jul 2013 **SCHOTT AG, F&E-Chemische Materialsynthese, Mainz – Wissenschaftliche Hilfskraft**

Nov 2012-Mär 2013 **SCHOTT AG, F&E-Chemische Materialsynthese, Mainz - Diplomarbeit**
- Erstellung der Diplomarbeit „Struktur und Eigenschaften siebdruckfähiger transparenter leitfähiger Schichten“ (Endnote: 1,3)

Jan 2012-Jun 2012 **TU Darmstadt - Wissenschaftliche Hilfskraft**
Fachgebiet: Dünne Schichten

Jul 2011-Sep 2011 **TU Darmstadt- Vertiefungspraktikum**
Fachgruppe: Dünne Schichten
- Erstellung eines Praktikumsberichtes „Leuchtstoffe auf der Basis von Erdalkalimetallen“

Feb 2011-Apr 2011 **Fraunhofer Institut ISC, F&E-Glas und mineralische Werkstoffe, Würzburg - Industriepraktikum**
- Erstellung eines Praktikumsberichtes „Kristallisierende Glaslote als EBC-Schicht für oxidische Faserverbundwerkstoffe“

Ausbildung

Jul 2013-Juli 2016 **TU Clausthal, Lehrstuhl für Glas – Promotionsvorhaben**
Betreuer: Prof. Joachim Deubener
Abschluss: Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Finanzierung Otto-Schott Fonds

Okt 2007-Mär 2013 **TU Darmstadt - Studium der Materialwissenschaften**
Abschluss: Dip.-Ing. der Materialwissenschaften
Schwerpunkt: Keramik, Oberflächentechnik, elektronische Materialeigenschaften, funktionelle Polymere (Endnote 1,65)

Aug 2000-Apr 2007 **Georg- Büchner- Gymnasium in Darmstadt - Abitur**
Hauptfächer: Mathe und Chemie (Endnote: 1,9)